

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003年3月6日 (06.03.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/019579 A1

(51) 国際特許分類: H01B 1/22, 5/00, 5/16, H01L 21/283, 21/288, C25D 1/08, 7/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/08421

(22) 国際出願日: 2002年8月21日 (21.08.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ: 特願2001-251833 2001年8月22日 (22.08.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒541-0041 大阪府 大阪市中央区 北浜四丁目 5番 33号 Osaka (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 依田潤 (YORITA,Jun) [JP/JP]; 〒678-1205 兵庫県 赤穂郡上郡

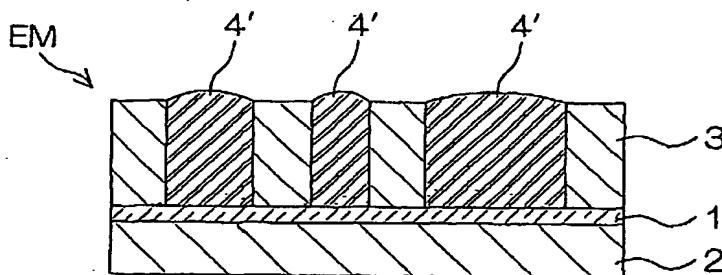
町光都 3丁目 12番 1号 住友電気工業株式会社 播磨研究所内 Hyogo (JP). 稲澤 信二 (INAZAWA,Shinji) [JP/JP]; 〒554-0024 大阪府 大阪市此花区島屋一丁目 1番 3号 住友電気工業株式会社 大阪製作所内 Osaka (JP). 真嶋 正利 (MAJIMA,Masatoshi) [JP/JP]; 〒554-0024 大阪府 大阪市此花区島屋一丁目 1番 3号 住友電気工業株式会社 大阪製作所内 Osaka (JP). 柏原 秀樹 (KASHIHARA,Hideki) [JP/JP]; 〒554-0024 大阪府 大阪市此花区島屋一丁目 1番 3号 住友電気工業株式会社 大阪製作所内 Osaka (JP). 坂本 敏宏 (SAKAMOTO,Toshihiro) [JP/JP]; 〒554-0024 大阪府 大阪市此花区島屋一丁目 1番 3号 住友電気工業株式会社 大阪製作所内 Osaka (JP). 年岡 英昭 (TOSHIOKA,Hideaki) [JP/JP]; 〒554-0024 大阪府 大阪市此花区島屋一丁目 1番 3号 住友電気工業株式会社 大阪製作所内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 亀井 弘勝 (KAMEI,Hirokatsu); 〒541-0054 大阪府 大阪市中央区南本町 4丁目 5番 20号 住宅金融公庫・住友生命ビル 12F あい特許事務所内 Osaka (JP).

[統葉有]

(54) Title: CONDUCTIVE PASTE AND CONDUCTIVE FILM USING IT, PLATING METHOD AND PRODUCTION METHOD FOR FINE METAL COMPONENT

(54) 発明の名称: 導電ペーストとそれを用いた導電膜、めっき方法および微細金属部品の製造方法



(57) Abstract: A conductive paste capable of further reducing the electrical resistance of a conductive film or the like, a conductive film having an anisotropic conductivity, a plating method for forming a plated coating having a uniform crystal structure, and a method of producing a fine metal component having good characteristics. A conductive paste is such that metal powder in the form of many fine metal particles being linked in a chain form is blended. A conductive film is such that chain-form metal powder having paramagnetism is oriented in a constant direction by applying a magnetic field to a coating formed by the application of conductive paste. A plating method grows a plated coating by electroplating on a conductive film formed from a conductive paste. A method of producing a fine metal component which selectively grows a plated coating (4') on a conductive film (1) exposed at fine pass-hole pattern portions in a mold (3) to produce a fine metal component.

[統葉有]

WO 03/019579 A1

RFST AVAIL ARIE COPY



(81) 指定国(国内): CN, JP, KR, US.

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドノート」を参照。

---

(57) 要約:

導電膜等の電気抵抗値を現状よりさらに小さくできる導電ペーストと、導電率に異方性を有する導電膜と、均一な結晶構造を有するめっき被膜を形成するめっき方法と、良好な特性を有する微細金属部品の製造方法とを提供する。

導電ペーストは、微細な金属粒が多数、鎖状に繋がった形状の金属粉末を配合した。導電膜は、導電ペーストを塗布して形成した塗膜に磁場をかけて、常磁性を有する鎖状の金属粉末を一定方向に配向させた。めっき方法は、導電ペーストから形成した導電膜上に、電気めっきによってめっき被膜を成長させる。微細金属部品の製造方法は、めっき方法により、型(3)の、微細な通孔パターンの部分で露出した導電膜(1)上に、選択的にめっき被膜(4')を成長させて、微細金属部品を製造する。

## 明細書

導電ペーストとそれを用いた導電膜、  
めっき方法および微細金属部品の製造方法

## 5 技術分野

この発明は、新規な導電ペーストと、この導電ペーストを用いて形成した導電膜と、上記導電ペーストを用いためっき方法と、このめっき方法を応用した微細金属部品の製造方法とに関するものである。

## 10 背景技術

従来、導電膜（プリント配線板における導体回路等）の形成材料や、あるいは電気部品同士の導電接着（導体回路への素子等の実装、導体回路同士の接続等）に用いる導電接着剤などとして、導電ペーストが広く用いられる。

導電ペーストは、粉末状の導電成分を、樹脂等の接着剤、および溶媒とともに所定の比率で配合して製造される。また、例えば液状硬化性樹脂等の液状の接着剤を用いて溶媒を省略した導電ペーストもある。

また導電成分としては、例えば平均粒径が1～数十 $\mu\text{m}$ 程度で、かつ形状が粒状、薄片状（鱗片状、フレーク状）などである金属粉末が一般的に使用される。

また金属粉末を形成する金属としては、Ag、Cu、Ni、Alなどが挙げられる。

しかし、かかる従来の金属粉末を用いて、導電膜や、あるいは導電接着剤による導電接着部分（以下「導電膜」と総称する）の電気抵抗値を現状のレベルよりさらに小さくすることは、技術的な限界があつて困難である。

すなわち導電膜においては、接着剤中に分散した多数の金属粉末を通して電流が流れる。このため金属粉末を、接着剤中に高密度で充てんして、金属粉末同士が直接に接触する接触点数を増加させることができ、導電膜の電気抵抗値を小さくする有効な方法であると考えられる。そしてその具体的な方法としては、金属粉末の粒径を小さくすることが挙げられる。

しかし、一般的な金属粉末の製造方法では、前述した範囲より小さいサブミク

ロンオーダーの金属粉末を製造するのが容易でない上、製造できたとしても、そのような微小な金属粉末は、粒径が小さくなるほど凝集しやすくなつて、結着剤中に均一に分散させるのが難しくなる傾向がある。

しかも、実際の金属粉末の表面は酸化被膜等で覆われており、個々の接触点において、この酸化被膜等によって接触抵抗を生じるため、接触点数が増加すればするほど、膜全体としてみたときの接触抵抗が大きくなつて、かえつて導電膜の電気抵抗値が大きくなる傾向もある。

このため、金属粉末の粒径を小さくして、その充てん密度を高めることによつて導電膜の電気抵抗値を小さくする方法には技術的な限界がある。

また、従来の金属粉末は前記のように粒状、薄片状などのアスペクト比の小さい形状を有するため、導電膜の導電率は、その厚み方向や面方向でいずれもほぼ等しくなる。つまり導電率の異方性の小さい導電膜を形成することはできる。

しかし逆に、例えは厚み方向のみ導電率が高く他の方向は低いといった、導電率異方性に優れた導電膜を形成できないという問題もある。

また近時、発明者は、導電ペーストを下地上に塗布して導電膜を形成した後、この導電膜上に、当該導電膜を電極とする電気めっきによってめっき被膜を成長させるめっき方法と、このめっき方法を利用して、厚みがおよそ $100\mu\text{m}$ 以下程度で、かつサブミクロンオーダーの微細パターン部を有する金属部品（以下「微細金属部品」とする）を製造する方法とを実用化すべく検討を行つた。

ところが、これら的方法に従来の導電ペーストを用いた場合には、形成されためっき被膜中の、金属の結晶粒の粒径が、当該めっき被膜の厚み方向で不連続に変化した分布を有するものとなるため、厚み方向の全体にわたつて均一な結晶構造を有するめっき被膜が得られず、良好な特性を有する微細金属部品を製造できないことが判明した。

この原因についてさらに検討したところ、以下の事実が明らかとなつた。

すなわち従来の導電ペーストを用いて形成した導電膜は、前記のように導電成分として、平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以上という、微細金属部品と比較してもあまり小さくない金属粉末を含有している。

このため導電膜の表面を、微細金属部品の大きさのレベルで微視的に見ると、

金属粉末が露出した導電部分と、その間の絶縁部分とが、金属粉末の大きさにあわせて不規則な斑状に分布した状態となっており、電気的に均一でない。

しかも導電膜の表面は、同様に微細金属部品の大きさのレベルで微視的に見ると、金属粉末の大きさに対応した、微細金属部品の大きさと比べてもあまり小さくない凹凸を有しており、平坦でもない。

電気めっきによるめっき被膜の結晶構造は下地の影響を受けやすく、上記のようにその表面が電気的に均一でない上、平坦でもない導電膜を下地としてめっき被膜を成長させた際には、とくに成膜初期の段階で被膜中に生成する結晶粒の粒径が、例えば平坦な金属表面にめっき被膜を成長させた際に得られる本来の粒径よりもかなり大きくなる傾向を示す。

そして膜の成長が進み、その表面が平坦な金属面に近づいた段階で、はじめて、平坦な金属表面に成長させた場合と同等の本来の粒径を有する結晶粒が生成するようになり、その後はこの粒径でめっき被膜が成長する。

このためめっき被膜は、その全体にわたって均一な結晶構造を有するものとはならず、当該めっき被膜を形成する金属の結晶粒の粒径が厚み方向で不連続に変化した分布を有するものとなる。具体的には、めっき被膜を形成する金属の結晶粒の粒径が本来の粒径よりも大きい領域と、本来の粒径である領域との2層構造に形成されてしまう。

また、このめっき方法を応用した微細金属部品の製造方法では、まず導電ペーストからなる導電膜を介して、金属板等の導電性基体上に、微細金属部品の形状に対応した微細な通孔パターンを有する、樹脂等の絶縁材料からなる型を接着、固定して電鋳型を形成する。

次にこの電鋳型の、通孔パターンの部分で露出した導電性基体または導電膜の表面に、これらの表面を電極とする電気めっきによって選択的にめっき被膜を成長させることで、通孔パターンの形状に対応した微細金属部品を形成する。

そして型と導電性基体とを除去すると、微細金属部品が得られる。

導電膜は、導電性基体の全面に導電ペーストを塗布して導電性基体上に型を接着した後、乾燥、固化させることで、導電性基体の全面に形成してもよい。この場合は電鋳型の、通孔パターンの部分で露出した導電膜上にめっき被膜が成長し

て微細金属部品が形成される。

また導電膜は、型の、導電性基体と接着する側の表面に導電ペーストを塗布して型を導電性基体上に接着した後、乾燥、固化させることで、型と導電性基体との接着部分のみに形成してもよい。この場合は電鋳型の、通孔パターンの部分で

5 露出した導電性基体上にめっき被膜が成長して微細金属部品が形成される。

ただし後者の構成では、型を導電性基体上に接着する際に、導電ペーストが、通孔パターン内にはみ出すのを防止することは難しい。このため電鋳型の、通孔パターンの周縁部では、導電ペーストが通孔パターン内にはみ出して乾燥、固化して導電膜が形成された状態となり、その上にもめっき被膜が成長して微細金属

10 部品が形成される。

したがってこのいずれの場合にも、製造された微細金属部品は、導電膜上に成長した、前記のように結晶粒の粒径が本来よりも大きい領域を含んでおり、全体として見たときに、所期の物理的、機械的あるいは電気的特性が得られないという問題を生じる。

15 また微細金属部品は、上述した結晶粒の粒径が大きい領域と、その他の、結晶粒の粒径が本来の大きさである領域との2層構造を有し、この2つの領域ではとくに物理的、機械的特性が相違するため、温度変化等の外的条件によって微細金属部品に歪みが生じたり、場合によっては破損したりするおそれもある。

そこで、通孔パターン内の導電膜を除去して導電性基体を露出させるために、  
20 電気めっき前の通孔パターンの内部を溶剤で洗浄(ウエットエッチング)したり、あるいはドライエッチングしたりすることが考えられる。

しかしこのいずれの処理も、樹脂の型にダメージを与えやすく、とくに通孔パターンのエッジ部が丸くなったり、あるいは通孔パターンの側壁が抉り取られたりして、通孔パターンの形状が変形しやすい。このため、微細金属部品の形状の

5 再現性が低下するという新たな問題を生じる。

## 発明の開示

この発明の主たる目的は、導電膜の電気抵抗値を現状のレベルよりさらに小さくすることが可能な、新規な導電ペーストを提供することにある。

この発明の他の目的は、導電率に異方性を有するため、これまでにない用途での使用が可能な新規な導電膜を提供することにある。

この発明のさらに他の目的は、全体にわたって均一な結晶構造を有するめっき被膜を形成しうる新規なめっき方法を提供することにある。

5 この発明のさらに他の目的は、全体にわたって均一な結晶構造を有するため良好な特性を有する微細金属部品を、形状の再現性良く製造できる新規な製造方法を提供することにある。

この発明の導電ペーストは、微細な金属粒が多数、鎖状に繋がった形状を有する金属粉末を、導電成分として含有することを特徴とするものである。

10 この発明において導電成分として用いる鎖状の金属粉末は、例えば後述する還元析出法などによって、サブミクロンオーダーの微細な金属粒が多数、あらかじめ鎖状に繋がった形状に形成されるため、個々の金属粒間の接触抵抗を、これまでよりも小さくすることができる。

また、これも後述するように鎖状の金属粉末としては、多数の金属粒が繋がった周囲にさらに金属膜が析出した構造を有するものを用いることもでき、かかる金属粉末においては、金属膜によって個々の金属粒間が電気的に接続されるため、その接触抵抗をさらに小さくすることができる。

しかも鎖状の金属粉末は、粒状等の従来の金属粉末に比べて比表面積が大きいため、凝集等を生じることなしに、結着剤中に均一に分散させることもできる。

20 このため鎖状の金属粉末を用いると、当該金属粉末を形成する微細な金属粒によって、従来は実現不可能であった、サブミクロンオーダーの粒状の金属粉末を、接触抵抗の増加や凝集等を生じることなしに、結着樹脂中に高密度でかつ均一に分散させたものと同等の導電膜を形成することができる。

したがってこの発明の導電ペーストによれば、導電膜の電気抵抗値を、現状のレベルよりさらに飛躍的に小さくすることが可能となる。

なお鎖状の金属粉末、またはこの金属粉末を形成する個々の金属粒としては、

- ・ 常磁性を有する単体金属、
- ・ 常磁性を有する2種以上の金属の合金、
- ・ 常磁性を有する金属と他の金属との合金、または

- 常磁性を有する金属を含む複合体

にて形成して磁力を付与したもの用いるのが好ましい。

かかる金属粉末としては、多数の微細な金属粒が単に磁力によって鎖状に繋がったものから、繋がった金属粒の周囲にさらに、前記のように金属膜が析出して金属粒間が強固に結合されたものまで種々の構造を有するものが含まれるが、このいずれにおいても、金属粒は基本的に磁力を保持している。

このため、例えば導電ペーストを製造する際や塗布して導電膜を形成する際の応力程度では鎖が簡単に切れたりしない上、もし切れた場合でも、応力が加わらなくなつた時点で、金属粒の磁力に基づいて鎖が再結合したり、複数の鎖が互いに接触して導電ネットワークを形成したりしやすい。

したがつて、導電膜の電気抵抗値をさらに小さくすることが可能である。

また、上記鎖状の金属粉末または金属粒の、磁力を有する全体または一部は、常磁性を有する金属のイオンを含む、1種または2種以上の金属のイオンを含有した溶液中で、当該イオンを還元剤によって金属に還元することで液中に析出させる、還元析出法によって形成するのが好ましい。

かかる還元析出法によって、常磁性を有する金属を含む、サブミクロンオーダーの微細な金属粒を液中に析出させると、当該金属粒は、単結晶構造か、もしくはそれに近い構造に形成されるため、単純に2極に分極し、自動的に鎖状に繋がつて、鎖状の金属粉末を形成する。

よつて鎖状の金属粉末の製造が容易であり、導電ペーストの生産効率の向上やコストダウンなどが可能である。

また還元析出法によって形成される金属粒は、個々の粒径が揃つておらず、粒度分布がシャープである。したがつて金属粒が多数、繋がつて形成された鎖状の金属粉末は、導電膜の表面を電気的に均一な状態とする効果に優れるため、導電ペーストは、後述するめっき方法や微細金属部品の製造方法に好適に使用できるものとなる。

還元析出法に用いる還元剤としては3価のチタン化合物が好ましい。

還元剤として、三塩化チタンなどの3価のチタン化合物を用いた場合には、鎖状の金属粉末を形成した後の溶液を、電解再生によって繰り返し、鎖状の金属粉

末の製造に利用可能な状態に再生できるという利点がある。

金属粒の粒径は、前記のようにサブミクロンオーダーであればよい。しかし、特に後述するめっき方法や微細金属部品の製造方法において、その表面が、微細金属部品の大きさのレベルで微視的に見たときに電気的に均一である上、より平坦である導電膜を形成するためには、金属粒の粒径は 400 nm 以下であるのが好ましい。また同様の理由で、金属粉末の鎖の径は 1 μm 以下であるのが好ましい。

また、固形分として鎖状の金属粉末と結着剤とを含む導電ペーストにおいて、固形分の総量に対する鎖状の金属粉末の含有割合が 5 重量% 未満では、金属粉末間の接触点数が減少して、導電膜の導電性が低下するおそれがある。

また逆に、固形分の総量に対する鎖状の金属粉末の含有割合が 95 重量% を超えると、相対的に結着剤の含有割合が不足するため、当該結着剤による、多数の金属粉末を結着して強固な導電膜を形成する効果が不十分になるおそれがある。

したがってこの発明の導電ペーストにおける、固形分の総量に対する鎖状の金属粉末の含有割合は、5 ~ 95 重量% であるのが好ましい。

この発明の導電膜は、前記のように磁力を付与した鎖状の金属粉末を含む導電ペーストを下地上に塗布して塗膜を形成し、この塗膜に一定方向から磁場をかけることで、当該塗膜中の鎖状の金属粉末を、上記磁場に応じた一定方向に配向させるとともに、塗膜を固化させて金属粉末の配向を固定したことを特徴とするものである。

この発明においては、塗膜中に分散した金属粉末を、上記のように磁場をかけることによって、その磁束の方向に沿って一定方向に配向させた状態で、塗膜を固化させることによって配向を固定することができる。そして導電膜は、鎖状の金属粉末が配向した方向にのみ特異的に導電率が高く、他の方向の導電率が低い導電率異方性を示すものとなる。

このためこの発明によれば、例えばその厚み方向や、厚み方向に対して所定の角度を持った特定の方向、あるいは面内の 1 方向にのみ導電率が高いといった、特殊な導電膜を形成することが可能となり、これまでにない用途での、導電膜の使用が可能となる。

この発明のめっき方法は、この発明の導電ペーストを下地上に塗布して導電膜を形成する工程と、この導電膜上に、当該導電膜を電極とする電気めっきによってめっき被膜を成長させる工程とを含むことを特徴とするものである。

この発明の導電ペーストを用いて形成した導電膜は、前記のように高い導電性を有している。

のみならず、上記導電膜の表面を、例えば微細金属部品の大きさのレベルで微視的に見ると、鎖状の金属粉末を構成する、上記微細金属部品よりも十分に小さい金属粒が、多数の金属粉末の相互接触による導電ネットワークを通して電気的に一体に接続された状態で、ほぼ均一に分散した状態となっている。このため導電膜の表面は電気的に均一である。

しかも導電膜の表面は、同様に微細金属部品の大きさのレベルで微視的に見ると、上記金属粒の大きさに対応した、微細金属部品よりも十分に小さい凹凸しか有しておらず、ほぼ平坦である。

したがってこの導電膜の表面に、電気めっきによってめっき被膜を成長させた際には、成膜初期の段階から、平坦な金属表面に成長させた場合と同等の、本来の粒径を有する結晶粒が生成するため、その全体にわたって均一な結晶構造を有するめっき被膜を形成することができる。

この発明のめっき方法に使用する導電膜の体積固有抵抗は、 $1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であるのが好ましい。

導電膜の体積固有抵抗を上記の範囲内としたときには、電気めっき時の電気抵抗を小さくして、発熱等のエネルギーロスを低減することができる。

また、この発明のめっき方法に使用する導電ペーストは、鎖状の金属粉末が、めっき被膜に含まれるのと同じ、少なくとも1種の金属を含有しているのが好ましい。

この構成によれば、導電膜の表面に露出した鎖状の金属粉末の表面から、めっき被膜を連続的に結晶成長させることができる。このため、めっき被膜の結晶粒の大きさを、本来の粒径に制御することがさらに容易になる。

この発明の微細金属部品の製造方法は、この発明の導電ペーストからなる導電膜を介して、導電性基体上に、微細金属部品の形状に対応した微細な通孔パター

ンを有する、絶縁材料からなる型を固定して、電鋳型を形成する工程と、この電鋳型の通孔パターンの部分で露出した導電性基体または導電膜の表面に、これらの表面を電極とする電気めっきによって選択的にめっき被膜を成長させることで、通孔パターンの形状に対応した微細金属部品を形成する工程と、

5 を含むことを特徴とするものである。

前記のように、この発明の導電ペーストを用いて形成した導電膜の表面に、電気めっきによって形成しためっき被膜は、鎖状の金属粉末の特性によって、その全体にわたって、金属製の導電性基体の表面に直接に形成したものと同等の、均一な結晶構造を有する。

10 したがって、電鋳型の通孔パターンの部分で露出した導電膜の表面にめっき被膜を成長させた場合、ならびに電鋳型の通孔パターンの部分で露出した導電性基体の表面と、そこへはみ出した導電膜の表面にめっき被膜を成長させた場合のいずれの場合においても、結晶粒が本来の粒径を有するため所期の物理的、機械的、電気的な特性を発揮しうる单一の層構造を備えた、良好な特性を有する微細金属

5 部品を製造することができる。

またそれゆえに、樹脂製の型にダメージを与えるおそれのある、導電膜を除去して導電性基体を露出させる工程が不要となるため、微細金属部品を再現性良く、型の形状に忠実に製造することもできる。

なお上記の製造方法に用いる、固形分として鎖状の金属粉末と結着剤とを含む導電ペーストにおいて、固形分の総量に対する鎖状の金属粉末の含有割合が 20 体積%を超える場合には、相対的に結着剤の含有割合が減少するため、導電ペーストの接着力が低下して、互いに異種の材料からなる導電性基体と型とを強固に固定できなくなるおそれがある。

これに対し、鎖状の金属粉末の含有割合を 20 体積%以下とすれば、導電ペーストの接着力を向上して、導電性基体と型とをより強固に固定することができる。しかも、かかる導電ペーストを用いて形成した導電膜は、前述した鎖状の金属粉末の特性によって、例えば粒状などの他の形状を有する金属粉末を同量、用いた場合よりも低抵抗で導電性の高い状態を維持できる。このため、前述したように良好な特性を有する微細金属部品を製造することができる。

しかし含有割合が0.05体積%未満では、鎖状の金属粉末を用いているにもかかわらず、金属粉末間の接触点数が著しく減少するため、導電膜の導電性が大きく低下して、良好な特性を有する微細金属部品を製造できなくなるおそれがある。

5 したがって微細金属部品の製造に用いる導電ペーストにおける、固形分の総量に対する鎖状の金属粉末の含有割合は、0.05～20体積%であるのが好ましい。

鎖状の金属粉末を上記の含有割合で含む導電ペーストを用いて形成した導電膜は、前述したように鎖状の金属粉末の特性によって、それだけで十分に高い導電

10 性を有している。

しかし、上記の範囲内でもその含有割合が小さいほど、導電膜の表面を微細金属部品のレベルで微視的に見た際に、鎖状の金属粉末が露出した導電部分が、接着剤からなる絶縁部分の中に、いわゆる海島構造でもって分布した状態になる傾向がある。そして、とくに電気めっき開始時の給電点の分布密度が不足する場合

15 を生じる。

そこでこのような場合には、導電ペーストとして、鎖状の金属粉末とともに、当該鎖状の金属粉末よりも粒径の小さい球状の金属粉末を含むものを用いるのが好ましい。

かかる構成では、導電膜の、鎖状の金属粉末による導電部分の間を粒状の金属

10 粉末で埋めて、電気めっき開始時の給電点の分布密度を増加させることができるため、より良好な特性を有する微細金属部品を製造することができる。

なお上記導電ペーストにおいて、固形分の総量に対する鎖状の金属粉末の含有割合は、前記と同じ理由で、0.05～20体積%であるのが好ましい。

また粒状の金属粉末の含有割合が0.05体積%未満では、当該金属粉末による、導電膜の、導電部分の間を埋めて、電気めっき開始時の給電点の分布密度を増加させる効果が不十分になるおそれがある。

このため粒状の金属粉末の含有割合は、導電部分の間を埋めて、電気めっき開始時の給電点の分布密度を増加させる効果を考慮すると、大きければ大きいほど好ましい。

しかし鎖状の金属粉末と粒状の金属粉末とが混在した系であるため、粒状の金属粉末の含有割合が 20 体積%を超える場合には、相対的に結着剤の含有割合が小さくなりすぎる。このため、導電ペーストの接着力が低下するとともに、導電膜自身の強度が低下して、導電性基体と型とを強固に固定できなくなるおそれがある。

したがって、固形分の総量に対する粒状の金属粉末の含有割合は、0.05～20 体積%であるのが好ましい。

この発明の他の微細金属部品の製造方法は、導電性基体上に、この発明の導電ペーストからなる第1の導電膜と、この第1の導電膜に含まれる鎖状の金属粉末よりも粒径が小さい金属粉末を含む導電ペーストからなる第2の導電膜とをこの順に形成するとともに、両導電膜を介して、導電性基体上に、微細金属部品の形状に対応した微細な通孔パターンを有する、絶縁材料からなる型を固定して電鋳型を形成する工程と、

この電鋳型の通孔パターンの部分で露出した第2の導電膜の表面に、当該表面を電極とする電気めっきによって選択的にめっき被膜を成長させることで、通孔パターンの形状に対応した微細金属部品を形成する工程と、  
を含むことを特徴とするものである。

この発明によれば、第1の導電膜の、島状に分布した導電部分の間を第2の導電膜中の金属粉末で埋めて、前記と同様に電気めっき開始時の給電点の分布密度を増加させることができ、より良好な特性を有する微細金属部品を製造することができる。

なお、第2の導電膜のもととなる導電ペーストにおいて、固形分の総量に対する金属粉末の含有割合が 0.05 体積%未満では、当該小粒径の金属粉末による、上述した第1の導電膜の、導電部分の間を埋めて、電気めっき開始時の給電点の分布密度を増加させる効果が不十分になるおそれがある。

このため第2の導電膜のもととなる導電ペーストにおける、金属粉末の含有割合は、導電部分の間を埋めて、電気めっき開始時の給電点の分布密度を増加させる効果を考慮すると、大きければ大きいほど好ましい。またこの導電ペーストは、互いに樹脂という同種の材料からなる第1の導電膜と型とを接着できればよいた

め、結着剤の含有割合を、第1の導電膜の場合よりも大幅に小さくすることが可能である。

しかし金属粉末の含有割合が70体積%を超える場合には、相対的に結着剤の含有割合が小さくなりすぎるため、導電ペーストの接着力が低下するとともに、  
5 第2の導電膜自体の強度が低下して、第1の導電膜と型とを強固に固定できなくなるおそれがある。

したがって第2の導電膜を形成する導電ペーストにおける、固形分の総量に対する金属粉末の含有割合は、0.05～70体積%であるのが好ましい。

なお日本国公開特許公報JP-2001-200305-A2の第0015欄には、平均粒径が50nm程度の、常磁性を有する合金の微粉末が、鎖状に繋がって二次粒子を形成する可能性のあることが記載されている。

しかしこの公報は、電磁波シールド材料を提供することを目的としたものであり、電磁波シールド材料は、周知のように絶縁性でなければならないので、上記のように鎖状に繋がった二次粒子を、積極的に導電性の向上に利用するという思想は、かかる公報には一切、含まれていない。

その証拠として上記の公報では、合金微粒子を、合成樹脂とともに混練して射出成型用の材料として用いて電磁波シールド材料を形成することや、上記合金微粒子を、ゾルーゲルセラミックスなどと混合して、噴霧成型用のスラリーとして使用して、電磁波シールドに使用することが開示されている。

20 これらの成型方法では、ペーストに使用した場合と比べ物にならない大きな応力が加わるため、合金微粒子は、鎖状に繋がった二次粒子の形状を維持することができず、電磁波シールドに適した、個々の合金微粒子ごとにばらばらにちぎれた状態となって、電磁波シールド中に分散される。

よって上記公報の記載は、この発明を開示も示唆もするものではない。

25 また日本国公開特許公報JP-H08-273431-A2には、導電成分として樹枝状結晶粒子を用いた導電ペーストについて記載されている。しかしここでいう樹枝状結晶とは、そのアスペクト比が10以下の、ソリッドな金属粉末であり、いわば本願の従来技術で述べた粒状等の金属粉末の一変形に過ぎない。

よって上記公報の記載も、この発明を開示も示唆もするものではない。

### 図面の簡単な説明

図 1 A～1 F は、それぞれこの発明の導電ペーストに導電成分として含有させる鎖状の金属粉末の一例の、一部を拡大して示す断面図である。

5 図 2 A～2 E は、この発明の微細金属部品の製造方法において使用する、絶縁材料からなる型を形成する工程の一例を示す断面図である。

図 3 A、3 B は、上記型を用いて電鋳型を形成する工程の一例を示す断面図である。

10 図 4 A～4 C、上記型を用いて電鋳型を形成する工程の他の例を示す断面図である。

図 5 A～5 D は、上記電鋳型を用いて、この発明の製造方法によって微細金属部品を製造する工程の一例を示す断面図である。

図 6 A、6 B は、上記型を用いて電鋳型を形成する工程のさらに他の例を示す断面図である。

15 図 7 A～7 C、上記型を用いて電鋳型を形成する工程のさらに他の例を示す断面図である。

図 8 は、この発明の実施例 1 で製造した鎖状 Ni 粉末の、粒子の構造を示す電子顕微鏡写真である。

0 図 9 は、この発明の実施例 2 で製造した鎖状パーマロイ粉末の、粒子の構造を示す電子顕微鏡写真である。

### 発明を実施するための最良の形態

以下に、この発明を説明する。

#### 〈導電ペースト〉

5 この発明の導電ペーストは、前記のように導電成分として、微細な金属粒が多数、鎖状に繋がった形状を有する金属粉末を含有することを特徴とするものである。

#### （金属粉末）

鎖状の金属粉末としては、気相法、液相法等の種々の方法で製造され、直鎖状、

分岐鎖状等の種々の鎖状構造を有する金属粉末が、いずれも使用可能である。

鎖状の金属粉末を形成する個々の金属粒の粒径はサブミクロンオーダー、特に 400 nm 以下であるのが好ましい。また鎖の径は 1 μm 以下であるのが好ましい。これらの理由は先に述べたとおりである。

5 なお金属粒の粒径は、電気的に均一でかつ平坦な導電膜を形成することを考慮すると、上記の範囲内でも特に 200 nm 以下であるのがさらに好ましい。ただし粒径があまりに小さすぎると、鎖状に繋がれた金属粉末自体のサイズが小さくなりすぎて、導電成分としての機能が十分に得られないおそれがある。したがって金属粒の粒径は 10 nm 以上であるのが好ましい。

10 また鎖の径は、これも電気的に均一でかつ平坦な導電膜を形成することを考慮すると、上記の範囲内でも特に 400 nm 以下であるのがさらに好ましい。ただし鎖の径があまりに小さすぎると、導電ペーストを製造する際や塗布する際の応力程度で簡単に切れやすくなるおそれがある。したがって鎖の径は 10 nm 以上であるのが好ましい。

15 上記鎖状の金属粉末としては、先に述べたように、当該金属粉末、またはこの金属粉末を形成する個々の金属粒を、常磁性を有する金属単体、常磁性を有する 2 種以上の金属の合金、常磁性を有する金属と他の金属との合金、もしくは常磁性を有する金属を含む複合体にて形成したものが好ましい。この理由も先に述べたとおりである。

20 かかる、常磁性を有する金属を含む金属粉末の具体例としては、下記(a)～(f)のいずれか 1 種、もしくは 2 種以上の混合物などが挙げられる。

(a) 図 1 A に一部を拡大して示すように、常磁性を有する金属単体、常磁性を有する 2 種以上の金属の合金、または常磁性を有する金属と他の金属との合金から形成したサブミクロンオーダーの金属粒 m1 を、自身の磁性によって多数個、鎖状に繋がらせた金属粉末 M1。

25 (b) 図 1 B に一部を拡大して示すように、上記(a)の金属粉末 M1 の表面にさらに、常磁性を有する金属単体、常磁性を有する 2 種以上の金属の合金、または常磁性を有する金属と他の金属との合金からなる金属層 m2 を析出させて、金属粒間を強固に結合した金属粉末 M2。

(c) 図1Cに一部を拡大して示すように、上記(a)の金属粉末M1の表面にさらに、Ag、Cu、Al、Au、Rhなどの他の金属や合金からなる金属層m3を析出させて、金属粒間を強固に結合した金属粉末M3。

(d) 図1Dに一部を拡大して示すように、上記(b)の金属粉末M2の表面にさらに、Ag、Cu、Al、Au、Rhなどの他の金属や合金からなる金属層m4を析出させて、金属粒間を強固に結合した金属粉末M4。

(e) 図1Eに一部を拡大して示すように、常磁性を有する金属単体、常磁性を有する2種以上の金属の合金、または常磁性を有する金属と他の金属との合金から形成した粒状の芯材m5aの表面を、Ag、Cu、Al、Au、Rhなどの他の金属や合金からなる被覆層m5bで被覆して複合体m5を得、この複合体m5を金属粒として、芯材m5aの磁性によって多数個、鎖状に繋がらせた金属粉末M5。

(f) 図1Fに一部を拡大して示すように、上記(e)の金属粉末M5の表面にさらに、Ag、Cu、Al、Au、Rhなどの他の金属や合金からなる金属層m6を析出させて、金属粒間を強固に結合した金属粉末M6。

なお図では、金属層m2、m3、m4およびm6や、被覆層m5を単層として記載しているが、各層はいずれも、同一または異なる金属材料からなる2層以上の積層構造を有していてもよい。

また、上記のうち常磁性を有する金属単体、常磁性を有する2種以上の金属の合金、または常磁性を有する金属と他の金属との合金によって形成される金属粉末または金属粒の全体、もしくは

常磁性を有する金属を含む複合体によって形成される金属粉末または金属粒のうち、常磁性を有する金属を含む部分は、

前述したように還元析出法によって、その形成材料である常磁性を有する金属のイオンを含む溶液に還元剤を加えることで、液中に析出させて形成するのが好ましい。

還元析出法においては、まず還元剤、例えば三塩化チタンなどの3価のチタン化合物と、例えばクエン酸三ナトリウム等とを溶解させた溶液（以下「還元剤溶液」とする）に、アンモニア水等を加えてpHを9～10に調整する。これによ

り、3価のチタンイオンが錯化剤としてのクエン酸と結合して配位化合物を形成して、Ti(III)からTi(IV)に酸化する際の活性化エネルギーが低くなり、還元電位が高くなる。具体的には、Ti(III)とTi(IV)との電位差が1Vを超える。この値は、Ni(II)からNi(0)への還元電位や、Fe(II)からFe(0)への還元電位などに比べて著しく高い値である。よって各種の金属のイオンを効率よく還元して、金属粒や金属膜などを析出、形成することができる。

次に上記の還元剤溶液に、例えばNi等の、常磁性を有する金属単体のイオンを含む溶液、または常磁性を有する金属を含む合金を形成する2種以上のイオンを含む溶液を加える。

そうすると、Ti(III)が還元剤として機能して、自身がTi(IV)に酸化する際に、金属のイオンを還元して液中に析出させる。すなわち液中に、上記金属単体または合金からなる金属粒が析出するとともに、自身の磁性によって多数が鎖状に繋がって鎖状の金属粉末を形成する。また、このあとさらに析出を続けると、上記金属粉末の表面にさらに金属層が析出して、金属粒同士を強固に結合する。

つまり前記(a)(b)などの金属粉末M1、M2や、その元になる金属粒m1、あるいは前記(e)(f)の金属粉末M5、M6の元になる複合体m5のうち芯材m5aなどが、上記の方法によって製造される。

また上記金属粒m1や芯材m5aは個々の粒径が揃っており、粒度分布がシャープである。これは、還元反応が系中で均一に進行するためである。したがってかかる金属粒m1や芯材m5aから製造される金属粉末M1～M6はいずれも、導電膜の表面を電気的に均一な状態とする効果に優れており、めっき方法や微細金属部品の製造方法に好適に使用できる。

金属粒や芯材等を析出させた後の還元剤溶液は、前記のように電解再生を行うことで、何度も繰り返し、還元析出法による鎖状の金属粉末の製造に利用することができる。すなわち、金属粒や芯材等を析出させた後の還元剤溶液を電解槽に入れるなどして電圧を印加することで、Ti(IV)をTi(III)に還元してやれば、再び電解析出用の還元剤溶液として使用することができる。これは、電解析出時にチタンイオンが殆ど消費されない、つまり析出させる金属とともに析出されないためである。

金属粒や芯材等を形成する、常磁性を有する金属または合金としては、例えば Ni、Fe、Co およびこれらのうち 2 種以上の合金等が挙げられ、特に Ni 単体や Ni-Fe 合金（パー・マロイ）等が好適に使用される。かかる金属や合金にて形成した、特に金属粒は、鎖状に繋がる際の磁気的な相互作用が強いため、金属粒間の接触抵抗を低減する効果に優れている。

また上記の、常磁性を有する金属や合金とともに、前記(c) (d) (e) (f) の複合体を形成する他の金属としては Ag、Cu、Al、Au、Rh などが挙げられ、特に導電率が高いことから Ag が好適に使用される。

複合体のうち、上記他の金属で形成される部分は、例えば無電解めっき法、電解めっき法、還元析出法、真空状着法などの種々の成膜方法によって形成できる。

#### (結着剤)

鎖状の金属粉末とともに導電ペーストを形成する結着剤としては、導電ペースト用の結着剤として従来公知の種々の化合物がいずれも使用可能である。かかる結着剤としては、例えば熱可塑性樹脂や硬化性樹脂、液状硬化性樹脂などが挙げられる。特に好ましくはアクリル系樹脂、フッ素系樹脂、フェノール系樹脂等が挙げられる。

#### (導電ペースト)

導電ペーストは、鎖状の金属粉末と結着剤とを、適当な溶媒とともに所定の割合で配合して製造される。また、前記のように液状硬化性樹脂等の液状の結着剤を用いて溶媒を省略してもよい。

上記各成分の割合は特に限定されないが、固形分、すなわち鎖状の金属粉末と結着剤との総量に対する金属粉末の割合を、5～95 重量%とするのが好ましい。この理由も前述したとおりである。

かかる導電ペーストによれば、前記のように鎖状の金属粉末の特性によって、これまでよりも高い導電性を有する導電膜等を形成することができる。

すなわち鎖状の金属粉末の割合を、上記の範囲中、通常の導電ペーストと同じ 50 重量%以上とすると、体積固有抵抗が  $1 \Omega \cdot \text{cm}$  以下という、これまで得られなかつたより高い導電性を有する導電膜等を形成することが可能となる。

なおこの場合に、鎖状の金属粉末の、割合のより好適な範囲は 50～90 重量%

であり、この際に形成される導電膜の体積固有抵抗はおよそ  $1 \times 10^{-4} \sim 1 \Omega \cdot \text{cm}$  程度である。

またこの発明の導電ペーストは、上記鎖状の金属粉末の特性によって、これまでよりその割合を小さくして、なおかつ従来と同程度の導電性を有する導電膜等 5 を形成することもできる。

すなわち鎖状の金属粉末の割合を 50 重量%未満としても、鎖状の金属粉末の特性によって、従来と同程度の導電性を有する導電膜等を形成でき、省資源およびコストダウンを図ることができる。

なおこの場合の、鎖状の金属粉末の、割合のより好適な範囲は 30 重量%以上 10 でかつ 50 重量%未満あり、この際に形成される導電膜の体積固有抵抗は  $1 \Omega \cdot \text{cm}$  を超えるものの、およそ  $100 \Omega \cdot \text{cm}$  以下程度である。

#### 〈導電膜〉

前記のように鎖状の金属粉末の配向が制御された、この発明の導電膜を形成するには、まず鎖状の金属粉末として常磁性を有する金属を含むものを用いた導電 15 ペーストを下地上に塗布して塗膜を形成する。

次にこの塗膜に一定方向から磁場をかけることで、膜中の鎖状の金属粉末を、上記磁場に応じた所定の方向に配向させる。すなわち鎖状の金属粉末は、磁場をかけると、その磁束の方向に沿って配向する。

そしてこの状態で塗膜を乾燥、固化、もしくは硬化性樹脂を含む場合は硬化させ 20 て金属粉末を固定すると、鎖状の金属粉末が配向した方向にのみ特異的に導電率が高く、他の方向の導電率が低い導電率異方性を有する導電膜が形成される。

例えはその面内の 1 方向にのみ導電率が高い導電膜は、次に述べるめっき方法および微細金属部品の製造方法において、電極として好適に用いることができる。

またその他の方向にのみ導電率が高い導電膜についても、これまで考えられなかつた種々の用途で利用できる可能性がある。

鎖状の金属粉末を配向させるために塗膜にかける磁場の強さは、およそ 7. 9 A/m 以上であるのが好ましい。磁場の強さがこの範囲未満では、鎖状の金属粉末の配向が不十分になるおそれがある。

#### 〈めっき方法〉

この発明のめっき方法では、下地上に、鎖状の金属粉末を含む導電ペーストを塗布して導電膜を形成した後、この導電膜を電極とする電気めっきを行う。すなわち導電膜を陰極とし、めっきしようとする金属または白金などを陽極として、電気めっき浴中に浸漬して電圧をかけることで、前記のように厚み方向の全体に5 わたって均一な結晶構造を有するめっき被膜を形成することができる。

この際、導電膜の体積固有抵抗は  $1 \Omega \cdot \text{cm}$  以下に調整するのが好ましい。この理由は先に述べたとおりである。導電膜の体積固有抵抗を上記の範囲に調整するには、導電ペーストにおける、固形分の総量に対する鎖状の金属粉末の割合を大きくすれば良い。

10 また、導電ペースト中の鎖状の金属粉末としては、めっき被膜に含まれるのと同じ、少なくとも 1 種の金属を含有するものを用いるのが好ましい。この理由も先に述べたとおりである。

また、前項で述べたように鎖状の金属粉末を、導電膜の面内の 1 方向にのみ配向させるのも有効な方法である。この方法では、鎖状の金属粉末の割合を大きく15 せずに、導電膜の、同方向の体積固有抵抗を上記の範囲に調整することができる。そして、たとえば導電膜の、上記配向方向の端の部分に電源と接続するための導電端子を取り付けることにより、エネルギーロスのない良好なめっきを行うことができる。

また両法を組み合わせれば、導電膜の体積固有抵抗をさらに小さくすることも20 可能である。たとえば、鎖状の金属粉末の割合を前述した 50 重量% 以上とし、なおかつ鎖状の金属粉末を、その面内の 1 方向にのみ配向させると、導電膜の、同方向の体積固有抵抗を  $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  未満とすることも可能である。

なお、導電膜の体積固有抵抗の下限は特に限定されない。以上で説明した方法によって実現可能な限界値まで問題なく採用できる。

25 <微細金属部品の製造方法その I>

微細金属部品の製造方法その I においては、まず図 2 D に示すように、微細金属部品の形状に対応した微細な通孔パターン 3 a を有する、絶縁材料からなる型 3 を形成する。

型 3 は、種々の方法によって形成することができるが、とくにリソグラフィー

と電鋳とによって作製した母金型を用いた、射出成形あるいは反応性射出成形等によって形成するのが好ましい。またリソグラフィーとしては、レジストへの、SR (Synchrotron Radiation) 光等のX線の照射と照射後の現像による微細パターンの形成を行なうX線リソグラフィーが好適に採用される。

5  具体的には、まずX線リソグラフィーと電鋳とを利用して、図2Aに示すように、微細金属部品のもとになる母金型IM1を、導電性基板IM2上に形成したのち、射出成形あるいは反応性射出成形によって、上記母金型IM1の形状に対応した、通孔パターン3aの元になる微細な凹部3bを有する型3の前駆体3'を得る(図2B、2C)。

10  そしてこの前駆体3'を研磨して凹部3bを貫通させると、図2Dに示すように、母金型IM1の形状に対応した通孔パターン3aを有する型3が形成される。この方法によれば、1つの母金型IM1を何回でも使用して、型3を大量に形成できるため、結果的に微細金属部品の製造コストをこれまでよりも大幅に引き下げることができる。

15  次にこの発明では、図3A、3Bに示すように、金属板等の導電性基体2の全面に導電ペースト1'を塗布したのち、その上に型3を重ねる。そして導電ペースト1'を乾燥させ、また接着剤が硬化性樹脂である場合はこれを硬化させることで導電膜1を形成するとともに、型3を導電性基体2上に固定することで電鋳型EMを作製する。

20  あるいはまた図4A～4Cに示すように、金属板等の導電性基体2の全面に導電ペースト1'を塗布したのち、その上に、前記図2Cで得た型3の前駆体3'を、凹部3bを下側にして重ねる。そして導電ペースト1'を乾燥させ、また接着剤が硬化性樹脂である場合はこれを硬化させることで導電膜1を形成するとともに、前駆体3'を導電性基体2上に固定したのち、研磨して凹部3bを貫通させることによっても、同様の電鋳型EMを作製できる。

これらの工程によって作製した電鋳型EMは、通孔パターン3aの底の全面が、前記のように優れた特性を有する導電膜1によって覆われているため、当該導電膜1を除去することなしに、良好な特性を有する微細金属部品を製造することができる。

また図示していないが、導電ペーストを型3の下面に塗布したのち導電性基体2上に重ね合わせた状態で乾燥させ、また結着剤が硬化性樹脂である場合はこれを硬化させることによって電鋳型EMを作製してもよい。また同様に図示していないが、導電ペーストを、凹部3bを下側にした前駆体3'の下面に塗布したのち導電性基体2上に重ね合わせた状態で乾燥させ、また結着剤が硬化性樹脂である場合はこれを硬化させ、さらに前駆体3'を研磨して凹部3bを貫通させることによって電鋳型EMを作製してもよい。

これらの場合、先に述べたように基本的には、通孔パターン3aの底に導電性基体2が露出しており、そのうちとくに通孔パターン3aの周縁部の一部にはみ出した導電ペーストからなる導電膜が形成された状態となるが、かかる導電膜は前記のように優れた特性を有するため、やはり敢えて除去する必要がない。よってこの場合も、導電膜を除去することなしに、良好な特性を有する微細金属部品を製造することができる。

導電膜1のもとになる導電ペースト1'としては、固形分として鎖状の金属粉末と結着剤とを含み、かつ固形分の総量に対する鎖状の金属粉末の割合を0.05～20体積%に調整したものが好適に用いられる。この理由は前述したとおりである。

鎖状の金属粉末および結着剤としては、前記と同様のものが挙げられる。

導電ペースト1'の塗布厚みは、0.5～70μmとするのが好ましい。

塗布厚みが0.5μm未満では、導電ペーストによる、型3を導電性基体2上に固定する効果が十分に得られず、電気めつき時に型のずれなどを生じやすくなつて、微細金属部品の形状の再現性が低下するおそれがある。

また逆に70μmを超えた場合には、型3を導電性基体2上に重ねた際に、その重ねる際の応力や型3の重みなどで押し出された過剰の導電ペーストが、通孔パターン3a内に多量にはみ出して波うつたり液滴状に盛り上がつたりする結果、めつき開始面が異形となって均一な結晶構造を有するめつき被膜を形成できなくなつたり、導電ペーストが盛り上がつた分、めつき被膜が薄くなつて、所定の厚みを有する微細金属部品を製造できなくなつたりするおそれがある。

導電性基体2としては、例えばステンレス鋼、Al、Cuなどの金属系または

合金系の基体や、あるいはSi、ガラス、セラミックス、プラスチックなどの非導電性の基体上に、スパッタリング法等によって導電層を積層形成した複合体などが挙げられる。また上記金属系や合金系の基体上に、さらに必要に応じて、スパッタリング法等によって、同種または別種の金属からなる導電層を積層形成することもできる。

5 型3を形成する絶縁材料としては、前記のように射出成形、反応性射出成形などが可能な樹脂が好適に使用される。かかる樹脂としては、例えばポリメチルメタクリレート、ポリプロピレン、ポリカーボネート、エポキシ樹脂などが挙げられる。

10 次に、この発明においては、上記のようにして作製した電鋳型EMの、図5Aに示すように通孔パターン3aの部分で露出させた導電膜1の表面、もしくは図示していないが、通孔パターン3aの部分で露出させた導電性基体2の表面と、そこにはみ出した導電ペーストからなる導電膜1の表面に、これらの部分を電極とする電気めっきによって選択的にめっき被膜を成長させる。

15 すなわち導電膜1や導電性基体2を陰極とし、めっきしようとする金属または白金などを陽極として、電気めっき浴中に浸漬して電圧をかけてめっき被膜を成長させる。そうすると、前記のようにその全体にわたって均一な結晶構造を有する、通孔パターン3aの形状に対応した、微細金属部品のもとになるめっき被膜4'が形成される(図5B)。

20 次に、形成しためっき被膜4'を、型3とともに研磨もしくは研削などして所定の高さに削えた後、型3を除去する(図5C)。

型3を除去する方法としては、めっき被膜4'に無理な応力を加えて変形させたりしないために、例えば酸素プラズマを用いたアッシングや、あるいはX線、紫外線の照射による分解などの、非接触で行える方法が好ましい。

25 そして最後に、導電膜1と導電性基体2とを除去すると微細金属部品4が完成する(図5D)。

導電膜1と導電性基体2とを除去する方法としては、導電膜1を、適当な溶媒を用いて溶解するか、またはドライエッチングなどして分解除去する方法が好ましい。これにより導電膜1を消滅させたのち、残った導電性基体2を取り去れば

よい。

〈微細金属部品の製造方法その II〉

この発明の、微細金属部品の製造方法その II においては、鎖状の金属粉末と、当該鎖状の金属粉末よりも粒径の小さい粒状の金属粉末とを含む導電ペーストを用いたこと以外は前記製造方法その I と同様にして、図 5 A に示すように、導電膜 1 を介して、導電性基体 2 上に、微細金属部品の形状に対応した微細な通孔パターン 3 a を有する、絶縁材料からなる型 3 を固定した形状の電鋳型 EM を作製する。

その具体的な工程も、製造方法その I の場合と同様である。

つまり、

(A) 図 3 A、3 B に示すように、導電性基体 2 の全面に導電ペースト 1' を塗布したのち、その上に、型 3 を重ねて導電ペースト 1' を乾燥、固化、または硬化させて導電膜 1 を形成するとともに、型 3 を導電性基体 2 上に固定する、

(B) 図示していないが、導電ペーストを型 3 の下面に塗布したのち導電性基体 2 上に重ね合わせた状態で導電ペーストを乾燥、固化、または硬化させて、型 3 を導電性基体 2 上に固定する、

(C) 図 4 A～4 C に示すように、導電性基体 2 の全面に導電ペースト 1' を塗布し、次いでその上に、型 3 の前駆体 3' を、凹部 3 b を下側にして重ねて導電ペーストを乾燥、固化、または硬化させて接着、固定したのち、研磨して凹部 3 b を貫通させる、

(D) 図示していないが、導電ペーストを、凹部 3 b を下側にした前駆体 3' の下面に塗布して導電性基体 2 上に重ね合わせた状態で乾燥、固化、または硬化させて接着、固定したのち、研磨して凹部 3 b を貫通させる、のいずれかの方法により電鋳型 EM を作製する。

上記(A) (C) の場合、電鋳型 EM は、通孔パターン 3 a の底の全面が導電膜 1 によって覆われる。また (B) (D) の場合は、基本的には、通孔パターン 3 a の底に導電性基体 2 が露出しており、そのうちとくに通孔パターン 3 a の周縁部の一部にはみ出した導電ペーストからなる導電膜が形成された状態となる。

そしてこのいずれの状態においても、導電膜 1 は、鎖状の金属粉末の特性によ

る良好な導電性を有する上、そこへ加えた粒状の金属粉末の働きによって給電点の分布密度を増加できる。

このため、引き続いて図 5 B～5 D の工程を実施することにより、良好な特性を有する微細金属部品 4 を製造することができる。

5 導電膜 1 のもとになる導電ペースト 1' の塗布厚みは、前記と同じ理由で 0. 5～70  $\mu\text{m}$  とするのが好ましい。

また導電ペースト 1' としては、固形分として鎖状の金属粉末と粒状の金属粉末と結着剤とを含み、かつ固形分の総量に対して、鎖状の金属粉末を 0. 05～20 体積%、粒状の金属粉末を 0. 05～20 体積% の割合で含むものが好適に用いられる。この理由は前述したとおりである。

鎖状の金属粉末および結着剤としては、前記と同様のものを用いることができる。

また粒状の金属粉末も、前記と同様に還元析出法によって製造することができる。

15 還元析出法を実施した際に、前述したメカニズムによって鎖状に繋がることのない、Ag、Cu、Al、Au、Rh 等の常磁性を有しない金属にて金属粉末を製造すれば、それは自ずから粒状を呈する。

また還元剤溶液の pH を 7 以下に設定して還元析出法を実施すると、常磁性を有する金属からなる金属粉末であっても、鎖状に結合するのを防止して、粒状に形成することができる。すなわち pH を 7 以下に設定して還元析出法を実施すると、金属の成長速度が抑制されるため、反応初期の液中に、鎖状に繋がりやすい単結晶構造の金属粉末が多量に発生するのを防止できる。このため、常磁性を有する金属からなる金属粉末であっても粒状に形成できる。

しかも、還元析出法によって形成した粒状の金属粉末は個々の粒径が揃っており、粒度分布がシャープである。これは、還元反応が系中で均一に進行するためである。したがってかかる金属粉末によれば、導電膜の導電性をさらに均一にすることができるため、より良好な特性を有する微細金属部品を製造できる。

また金属粉末が Cu 粉末である場合、かかる Cu 粉末は、Cu (I) アンミン錯イオンを含む溶液の pH を低下させることで金属 Cu を超微粒子状に析出させて形

成するのが好ましい。

この方法は、溶液が塩基性の状態では安定なCu (I) アンミン錯体が、溶液を酸性の状態にすると不安定化して、錯体中のCu (I) イオン ( $Cu^{1+}$ ) がCu (II) イオン ( $Cu^{2+}$ ) と金属Cu (Cu) とに不均化分解反応する結果、溶液中に金属

5 Cuが析出することを利用したものである。

この方法によれば、還元析出法において還元剤として用いる、危険物であるヒドラジンやヒドラジン化合物を使用せずに、より安全にCu粉末を作製できる。したがって厳重な安全管理を施した生産設備や保管設備などが不要となる。

またCu (I) アンミン錯イオンを含む溶液は、例えば硫酸Cu (II) とアンモニアと硫酸アンモニアとを含む溶液に金属Cuを加えて、無酸素条件下で反応させて作製するが、次工程で金属Cuを析出させてCu粉末を得た後のCu (II) イオンを含む溶液は、再びCu (I) アンミン錯イオンを含む溶液を作製する際の出発原料として再利用できる。つまり溶液は、ほぼ半永久的に使用できることになる。

したがってCu粉末の製造コストを、これまでよりもさらに引き下げることが可能となる。

また上に述べたCu (I) アンミン錯イオンを含む溶液の調製工程から、金属Cuを析出させてCu粉末を作製する工程までの全工程において、リン酸塩などの、Cuと共析するおそれのある元素を含む成分を添加する必要がない。しかも不均化分解反応の条件を調整して、金属Cuの析出速度を速くすればするほど、不純物の混入量を低減することができる。

したがって、例えばCu (I) アンミン錯イオンを含む溶液の調製に、リサイクルCuなどの、純度の低い、そして安価な金属Cuを使用しても、Cu粉末の純度を高純度に維持することが可能となる。

また上記不均化分解反応を、例えばかく拌下で行うことにより、金属Cuの析出を溶液中でほぼ均一に進行させることができるために、生成したCu粉末は、複数の粒子間で粒径がほぼ揃ったものとなる。

しかもかく拌下で不均化分解反応を行うと、個々の粒子の、特定の部分のみに金属Cuが選択的に析出するのを防止して、粒子の成長を、全方向にわたって平均化できるため、生成したCu粉末は、その形状がほぼ球形に揃ったものとなる。

よって上記Cu粉末を用いれば、導電膜の導電性をさらに均一にするとともに、その表面の平滑性をさらに向上することができるため、より良好な特性を有する微細金属部品を製造することができる。

〈微細金属部品の製造方法そのIII〉

5 この発明の、微細金属部品の製造方法そのIIIにおいては、図6Aに示すように、導電性基体2の全面に導電ペーストを塗布して第1の導電膜1を形成するとともに、その上に、当該第1の導電膜1に含まれる鎖状の金属粉末よりも粒径が小さい金属粉末を含む導電ペースト5'を塗布したのち、その上に、図6Bに示すように型3を重ねる。

10 そして導電ペースト5'を乾燥させ、また結着剤が硬化性樹脂である場合はこれを硬化させることで第2の導電膜5を形成するとともに、型3を導電性基体2上に固定して電鋳型EMを作製する。

あるいはまた、図7A～7Cに示すように、上記導電ペースト5'を、第1の導電膜1上に塗布した後、型3の前駆体3'を、凹部3bを下側にして重ねて、導電ペースト5'を乾燥、固化、もしくは硬化させることで、第2の導電膜5を形成するとともに前駆体3'を接着、固定したのち、当該前駆体3'研磨して凹部3bを貫通させて電鋳型EMを作製してもよい。

このいずれにおいても、電鋳型EMは、通孔パターン3aの底の全面が、第2の導電膜によって覆われている。

20 したがって、たとえ第1の導電膜1の表面において、電気めっき開始時の給電点の分布密度が不足するようなことがあっても、その隙間を、第2の導電膜中の金属粉末で埋めて、給電点の分布密度を増加できる。

このため、引き続いて図5A～5Dの工程を実施することにより、良好な特性を有する微細金属部品4を製造することができる。

25 第1の導電膜1のもとになる導電ペースト1'としては、前記製造方法そのIで使用したのと同様のものを用いることができる。

また導電ペースト1'の塗布厚みも、前記と同じ理由で0.5～70μmとするのが好ましい。

一方、第2の導電膜5のもとになる導電ペースト5'の塗布厚みは、0.5～

70  $\mu\text{m}$  とするのが好ましい。

塗布厚みが 0.5  $\mu\text{m}$  未満では、導電ペースト 5' による、型 3 を導電性基体 2 上に固定する効果が十分に得られず、電気めっき時に型のずれなどを生じやすくなつて、微細金属部品の形状の再現性が低下するおそれがある。

5 また逆に 70  $\mu\text{m}$  を超えた場合には、型 3 を導電性基体 2 上に重ねた際に、その重ねる際の応力や型 3 の重みなどで押し出された過剰の導電ペーストが、通孔パターン 3 a 内に多量にはみ出して波うつたり液滴状に盛り上がつたりする結果、めっき開始面が異形となつて均一な結晶構造を有するめっき被膜を形成できなくなつたり、導電ペーストが盛り上がつた分、めっき被膜が薄くなつて、所定の厚みを有する微細金属部品を製造できなくなつたりするおそれがある。

第 2 の導電膜 5 のもとになる導電ペースト 5' としては、第 1 の導電膜 1 に含まれる鎖状のものより粒径の小さい金属粉末と、結着剤とを固形分として含み、かつ固形分の総量に対する金属粉末の割合を 0.05 ~ 70 体積% に調整したものが好適に用いられる。この理由は前述したとおりである。

15 結着剤としては、前記と同様のものを用いることができる。

金属粉末の粒径は、第 1 の導電膜に含まれる鎖状のものより小さければ、その範囲は特に限定されないが、平均粒径が 400 nm 以下であるのが好ましい。平均粒径を 400 nm 以下とすると、嵩密度を上昇させて、金属粉末間の接触点数を増加させることができる。よつて第 2 の導電膜の金属粉末による、給電点の分布密度を増加させる効果をさらに向上することができる。

金属粉末としては、Ag、Cu、Ni、Al、Au、Rh などからなり、第 1 の導電膜に含まれる鎖状の金属粉末よりも粒径が小さい、鎖状、粒状、薄片状等の種々の形状を有する金属粉末を用いることができる。

このうち鎖状の金属粉末は、前記と同様にして製造することができる。

25 また粒状の金属粉末も、前記と同様にして製造することができる。

とくに粒状の金属粉末としては、先に説明した Cu (I) アンミン錯イオンを含む溶液の pH を低下させることで金属 Cu を超微粒子状に析出させて形成したもの用いるのが好ましい。かかる Cu 粉末を用いれば、第 2 の導電膜の導電性をさらに均一にするとともに、その表面の平滑性をさらに向上することができるため、

より良好な特性を有する微細金属部品を製造することができる。

上記製造方法その I ～その III で製造された微細金属部品は、いずれも先に述べたように結晶粒が本来の粒径を有するため所期の物理的、機械的、電気的な特性を発揮しうる单一の層構造を備えており、良好な特性を有するものとなる。

5 かかる微細金属部品としては、例えば半導体検査素子等に用いるコンタクトプローブ、加速度センサ等に用いるマイクロアクチュエータ、光スイッチ、マイクロコネクタなどを挙げができる。

### 産業上の利用可能性

10 以上のように、この発明にかかる導電ペーストは、導電膜の電気抵抗値を現状のレベルよりさらに小さくできるため、導電膜の形成材料や導電接着剤などとして有用である。また、この発明にかかる導電膜は、特異な導電率異方性を有するため、これまでにない用途での使用が可能である。また、この発明にかかるめつき方法と、それを応用した微細金属部品の製造方法は、これまでにない良好な特  
15 性を有する微細金属部品の製造に適している。

### 実施例

以下に本発明を、実施例、比較例に基づいて説明する。

#### 実施例 1

20 〈鎖状Ni粉末の製造〉

三塩化チタンとクエン酸三ナトリウムとを純水に加えて、両成分の濃度が下記表 1 に示す値である還元剤溶液を調製した。

表 1

25

成 分	濃 度 (mol/L)
三塩化チタン	0.102
クエン酸三ナトリウム	0.306

次にこの還元剤溶液の液温を 35℃に維持しつつ、アンモニア水を加えて pH

を9～10に調整した。

また塩化ニッケル6水和物を純水に加えて、塩化ニッケルの濃度が0.04m  
o.1/Lである溶液を調製した。

そしてこの溶液100mLを、先の還元剤溶液100mLに加えて35°Cで1  
5時間、かく拌した後、溶液中に析出した固形分をロ別し、水洗したのち乾燥させ  
てNi粉末を製造した。

得られたNi粉末の形状を走査型電子顕微鏡写真で観察したところ、図8に示  
すように、微細な金属粒が鎖状に繋がれた形状を有しているのが確認された。

また上記電子顕微鏡写真から、金属粒の粒径と、Ni粉末の鎖の径を測定した  
10ところ、金属粒の粒径は約100nm、鎖の径は約200nmであった。

#### 〈導電ペーストの調製〉

上記で製造した鎖状Ni粉末90重量部と、結着剤としてのポリフッ化ビニリ  
デン樹脂10重量部とを、溶媒としてのN-メチル-2-ピロリドンとともに混  
合して導電ペーストを調整した。

#### 15 〈導電膜の形成〉

下地としてのポリイミドフィルムの片面に、上記で調製した導電ペーストを、  
固形分の付着量が20mg/cm<sup>2</sup>となるように塗布した後、100°Cで4時間、  
乾燥することで溶媒を除去して導電膜を形成した。

導電膜の表面を金属顕微鏡で観察したところ、表面には殆ど凹凸はなく、ほぼ  
20平坦であることが確認された。表面状態は良好と評価した。また導電膜の体積固  
有抵抗を測定したところ $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

#### 〈めっき被膜の形成〉

次にこの導電膜に導電端子を取り付けて給電部とし、下記表2に示す処方のNi  
25めっき浴に浸漬して、電流密度10～150mA/cm<sup>2</sup>、液温40～60°C  
の条件で1時間の電気めっきを行った。

表 2

N iめっき浴 (pH 3. 5~4. 5)	
成 分	濃 度
スルファミン酸ニッケル	450 g/L
ほう酸	30 g/L

5

電気めっき後、導電膜上に形成されためっき被膜の断面を金属顕微鏡で観察して、厚み方向の上下それぞれ5%の位置の、結晶粒の大きさを測定した。そして導電膜側の結晶粒の大きさ $\phi_1$ と被膜表面側の結晶粒の大きさ $\phi_2$ とから、式(1)：

$$R\phi = \phi_1 / \phi_2 \quad (1)$$

10 により、結晶粒の大きさの比率 $R\phi$ を求めたところ1.1であって、結晶粒の大きさに殆どばらつきはなく、めっき被膜は、厚み方向の全体にわたって均一な結晶構造を有することが確認された。

### 実施例 2

#### 〈鎖状パーマロイ粉末の製造〉

15 塩化ニッケル6水和物と塩化第2鉄とを純水に加えて、両成分の濃度が下記表2に示す値である溶液を調製した。

表 3

成 分	濃 度 (mol/L)
塩化ニッケル	0.008
塩化第2鉄	0.032

20

次にこの溶液100mLを、実施例1で使用したのと同じ還元剤溶液100mLに加えて35°Cで1時間、かく拌した後、溶液中に析出した固形分をロ別し、水洗したのち乾燥させてパーマロイ [Ni (20%) - Fe合金] 粉末を製造した。

25 得られたパーマロイ粉末の形状を走査型電子顕微鏡写真で観察したところ、図9に示すように、微細な金属粒が鎖状に繋がれた形状を有しているのが確認された。

また上記電子顕微鏡写真から、金属粒の粒径と、パーマロイ粉末の鎖の径を測定したところ、金属粒の粒径は約50nm、鎖の径は約100nmであった。

〈導電ペーストの調製〉

上記で製造した鎖状パーマロイ粉末90重量部と、結着剤としてのポリフッ化5ビニリデン樹脂10重量部とを、溶媒としてのN-メチル-2-ピロリドンとともに混合して導電ペーストを調整した。

〈導電膜の形成〉

上記の導電ペーストを用いたこと以外は実施例1と同様にして、下地としてのポリイミドフィルムの片面に導電膜を形成した。

10 導電膜の表面を金属顕微鏡で観察したところ、表面には全く凹凸はなく、平坦であることが確認された。表面状態は極めて良好と評価した。また導電膜の体積固有抵抗を測定したところ $2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

〈めっき被膜の形成〉

次に、この導電膜を用いたこと以外は実施例1と同様にしてNiの電気めっきを行った後、導電膜上に形成されためっき被膜の断面を金属顕微鏡で観察して、前記式(1)により、結晶粒の大きさの比率 $R_\phi$ を求めたところ0.9であって、結晶粒の大きさに殆どばらつきはなく、めっき被膜は、厚み方向の全体にわたって均一な結晶構造を有することが確認された。

実施例3

20 〈導電膜の形成〉

実施例1で調製したのと同じ導電ペーストを、下地としてのポリイミドフィルムの片面に、固形分の付着量が $20 \text{mg/cm}^2$ となるように塗布した後、塗膜に、その面方向に沿う、強さ $79 \text{A/m}$ の磁場をかけつつ $100^\circ\text{C}$ で4時間、乾燥することで溶媒を除去して導電膜を形成した。

25 導電膜は、鎖状Ni粉末が、上記磁場の方向に沿って配向しており、面内の、上記配向方向にのみ導電率が高いものとなった。すなわち導電膜の面内の、鎖状Ni粉末が配向した方向の体積固有抵抗は $5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ という低い値を示したものの、同じ面内の、配向方向と直交する方向の体積固有抵抗は $3 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 、導電膜の厚み方向の体積固有抵抗は $2.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

また導電膜の表面を金属顕微鏡で観察したところ、表面には全く凹凸はなく、平坦であることが確認された。表面状態は極めて良好と評価した。

#### 〈めっき被膜の形成〉

次にこの導電膜の、配向方向の端の部分に導電端子を取り付けて給電部としたこと以外は実施例1と同様にしてNiの電気めっきを行った後、導電膜上に形成されためっき被膜の断面を金属顕微鏡で観察して、前記式(1)により、結晶粒の大きさの比率 $R_{\phi}$ を求めたところ1.1であって、結晶粒の大きさに殆どばらつきはなく、めっき被膜は、厚み方向の全体にわたって均一な結晶構造を有することが確認された。

#### 10 比較例1

##### 〈導電ペーストの調製〉

平均粒径が1.2μmの、球状のNi粉末90重量部と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン樹脂10重量部とを、溶媒としてのN-メチル-2-ピロリドンとともに混合して導電ペーストを調整した。

#### 15 〈導電膜の形成〉

上記の導電ペーストを用いたこと以外は実施例1と同様にして、下地としてのポリイミドフィルムの片面に導電膜を形成した。

導電膜の表面を金属顕微鏡で観察したところ、表面にはNi粉末の大きさに対応した不均一な凹凸があり、平坦でないことが確認された。表面状態は不良と評価した。また導電膜の体積固有抵抗を測定したところ $8 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

##### 〈めっき被膜の形成〉

次に、この導電膜を用いたこと以外は実施例1と同様にしてNiの電気めっきを行った後、導電膜上に形成されためっき被膜の断面を金属顕微鏡で観察して、前記式(1)により、結晶粒の大きさの比率 $R_{\phi}$ を求めたところ3.0であって、結晶粒の大きさに大きなばらつきがあり、めっき被膜は、金属の結晶粒が大きい領域と小さい領域の2層構造を有することが確認された。

#### 比較例2

##### 〈導電ペーストの調製〉

平均粒径が 1. 2  $\mu\text{m}$  の、球状の Ag 粉末 90 重量部と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン樹脂 10 重量部とを、溶媒としての N-メチル-2-ピロリドンとともに混合して導電ペーストを調整した。

〈導電膜の形成〉

5 上記の導電ペーストを用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、下地としてのポリイミドフィルムの片面に導電膜を形成した。

導電膜の表面を金属顕微鏡で観察したところ、表面には Ag 粉末の大きさに対応した不均一な凹凸があり、平坦でないことが確認された。表面状態は不良と評価した。また導電膜の体積固有抵抗を測定したところ  $1 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$  であつ

10 た。

〈めっき被膜の形成〉

次に、この導電膜を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして Ni の電気めっきを行った後、導電膜上に形成されためっき被膜の断面を金属顕微鏡で観察して、前記式(1)により、結晶粒の大きさの比率  $R_\phi$  を求めたところ 2.0 であつて、結晶粒の大きさに大きなばらつきがあり、めっき被膜は、金属の結晶粒が大きい領域と小さい領域の 2 層構造を有することが確認された。

以上の結果を表 4 にまとめた。

表 4

20

	導電膜の表面状態	導電膜の体積固有抵抗 $\Omega \cdot \text{cm}$	$R_\phi$
実施例 1	Good	$1 \times 10^{-4}$	1.1
実施例 2	Very good	$2 \times 10^{-4}$	0.9
実施例 3	Very good	$5 \times 10^{-5}$	1.1
比較例 1	Bad	$8 \times 10^{-4}$	3.0
比較例 2	Bad	$1 \times 10^{-5}$	2.0

実施例 4

〈導電ペーストの調製〉

前記実施例 1 で製造した鎖状 Ni 粉末 20 重量部と、液状硬化性樹脂である熱

硬化型アクリルシロップ 80 重量部とを混合して導電ペーストを調製した。両者の総量に対する鎖状 Ni 粉末の割合は 2.5 体積% であった。

#### 〈電鋳型の作製〉

X 線リソグラフィーと電鋳とを利用して、図 2 A に示すように、微細金属部品 5 のもとになる母金型 1 M 1 を、導電性基板 1 M 2 上に形成した。

次いでこの母金型 1 M 1 を用いて、反応性射出成形により、光硬化性樹脂 [長瀬産業(株)製の商品名 XNR 5507] を成形後に光硬化させて、上記母金型 1 M 1 の形状に対応した、通孔パターン 3 a の元になる微細な凹部 3 b を有する型 3 の前駆体 3' を得た [図 2 B、2 C]。光硬化の条件は照射線量 3 J/cm<sup>2</sup>、

10 圧力 0.1 MPa とした。

次に、図 4 A に示すように、導電性基板 2 としての Cu 基板上に、先に調製した導電ペースト 1' を、ブレードコーティングを用いて厚み 5 μm となるように塗布した後、上記の前駆体 3' を、凹部 3 b を下側にして重ね合わせて、0.1 MPa の圧接力で圧接しながら、80°C で 2 時間、加熱して導電ペースト 1' 中の熱硬化型アクリルシロップを硬化させることによって導電膜 1 を形成するとともに、前駆体 3' を導電性基板 2 上に固定した (図 4 B)。

そして固定した前駆体 3' を、厚み 150 μm まで研磨して凹部 3 b を貫通させることで、母金型 1 M 1 の形状に対応した通孔パターン 3 a を有する型 3 を備えた、図 4 C に示す電鋳型 EM を作製した。

20 導電ペーストによる固定は強固であり、上記のように前駆体 3' を研磨した際にもずれやはく離などは生じなかった。

#### 〈微細金属部品の製造〉

上記電鋳型 EM の導電性基板 2 に導電端子を取り付けて給電部とし、下記処方の Ni めっき浴に浸漬して、電流密度 10 ~ 150 mA/cm<sup>2</sup>、液温 40 ~ 6 25 0°C の条件で電気めっきを行った。

表 5

Niめっき浴 (pH3.5~4.5)	
成 分	濃 度
スルファミン酸ニッケル	450 g/L
ほう酸	30 g/L

5

上記電気めっきを2時間、行ったところ、図5Bに示すように電鋳型EMの通孔パターン3aがめっき被膜4'で埋められたので、めっき浴から取り出して十分に水洗した後、めっき被膜4'を型3とともに研磨して厚み60μmに揃えた。

そして酸素プラズマによってアッシングして型3を分解除去した後、ウエット

10 エッチングによって導電膜1を溶解、除去して導電性基体2を取り去って、前記親金型IM1の形状に対応した微細金属部品4を製造した。

製造した微細金属部品4の、導電膜1側の表面の表面粗さを、3次元表面構造解析顕微鏡[ZYGO社製のNewView5010]を用いて測定したところ、中心線平均粗さRaが0.5μm未満であった。

15 また、製造した微細金属部品4の引っ張り強度を測定して、その測定値の、平坦なCu基板上に直接に、同条件で電気めっきをして形成した同寸法の微細金属部品の引っ張り強度に対する百分率を強度比として求めたところ90%であった。

そしてこれらのことから、実施例4で製造した微細金属部品4は、成膜初期の

段階から、平坦な金属表面に成長させた場合と同等の、本来の粒径を有する結晶

20 粒が生成しており、その全体にわたって均一な結晶構造を有するため、所期の物理的、機械的、電気的な特性を発揮しうる単一の層構造を備えた、良好な特性を有するものであることが確認された。

### 実施例5

#### 〈導電ペーストの調製〉

25 前記実施例1で製造した鎖状Ni粉末20重量部と、平均粒径50nmの球状Ag粉末20重量部と、液状硬化性樹脂である熱硬化型アクリルシロップ60重量部とを混合して導電ペーストを調製した。3者の総量に対する鎖状Ni粉末の割合は2.5体積%、球状Ag粉末の割合は2体積%であった。

### 〈電鋳型の作製〉

図4 Aに示すように、導電性基体2としてのCu基板上に、上記で調製した導電ペースト1'を塗布した後、実施例4で形成したのと同じ前駆体3'を、凹部3bを下側にして重ね合わせて、0.1 MPaの圧接力で圧接しながら、80°Cで2時間、加熱して導電ペースト中の熱硬化型アクリルシロップを硬化させることによって導電膜1を形成するとともに、前駆体3'を導電性基体2上に固定した(図4 B)。

そして固定した前駆体3'を、厚み150μmまで研磨して凹部3bを貫通させることで、母金型IM1の形状に対応した通孔パターン3aを有する型3を備えた、図4 Cに示す電鋳型EMを作製した。

導電ペーストによる固定は強固であり、上記のように前駆体3'を研磨した際にもずれやはく離などは生じなかった。

この後、この電鋳型EMを用いて、実施例4と同様にして、同形状、同寸法の微細金属部品4を製造した。

15 製造した微細金属部品4の、導電膜1側の表面の表面粗さを前記と同様にして測定したところ、中心線平均粗さRaが0.2μm未満であった。

また、製造した微細金属部品4の引っ張り強度を測定して、前記と同様に強度比を求めたところ95%であった。

そしてこれらのことから、実施例5で製造した微細金属部品4は、成膜初期の段階から、平坦な金属表面に成長させた場合と同等の、本来の粒径を有する結晶粒が生成しており、その全体にわたって均一な結晶構造を有するため、所期の物理的、機械的、電気的な特性を発揮しうる単一の層構造を備えた、実施例4よりもさらに良好な特性を有するものであることが確認された。

### 実施例6

#### 〈導電ペーストの調製〉

平均粒径50nmの球状A g粉末75重量部と、液状硬化性樹脂である熱硬化型アクリルシロップ25重量部とを混合して、第2の導電膜のもとになる導電ペーストを調製した。両者の総量に対する球状A g粉末の割合は20体積%であった。

### 〈電鋳型の作製〉

図 7 A に示すように、導電性基体 2 としての Cu 基板上に、実施例 4 で調製したのと同じ、鎖状 Ni 粉末を含む導電ペーストを、ブレードコーナを用いて厚み 5  $\mu$ m となるように塗布した後、80 °C で 2 時間、加熱して導電ペースト中の熱硬化型アクリルシロップを硬化させることによって第 1 の導電膜 1 を形成した。  
5

次にこの第 1 の導電膜 1 上に、上記で調製した、球状 Ag 粉末を含む導電ペースト 5' を塗布した後、実施例 4 で形成したのと同じ前駆体 3' を、凹部 3 b を下側にして重ね合わせて、0.1 MPa の圧接力で圧接しながら、80 °C で 2 時間、加熱して導電ペースト中の熱硬化型アクリルシロップを硬化させることによって第 2 の導電膜 5 を形成するとともに、前駆体 3' を導電性基体 2 上に固定した (図 7 B)。  
10

そして固定した前駆体 3' を、厚み 150  $\mu$ m まで研磨して凹部 3 b を貫通させることで、母金型 IM 1 の形状に対応した通孔パターン 3 a を有する型 3 を備えた、図 7 C に示す電鋳型 EM を作製した。

15 導電ペーストによる固定は強固であり、上記のように前駆体 3' を研磨した際にもずれやはく離などは生じなかった。

この後、この電鋳型 EM を用いて、実施例 4 と同様にして、同形状、同寸法の微細金属部品 4 を製造した。

20 製造した微細金属部品 4 の、導電膜 1 側の表面の表面粗さを前記と同様にして測定したところ、中心線平均粗さ Ra が 0.2  $\mu$ m 未満であった。

また、製造した微細金属部品 4 の引っ張り強度を測定して、前記と同様に強度比を求めたところ 95 % であった。

そしてこれらのことから、実施例 6 で製造した微細金属部品 4 は、成膜初期の段階から、平坦な金属表面に成長させた場合と同等の、本来の粒径を有する結晶粒が生成しており、その全体にわたって均一な結晶構造を有するため、所期の物理的、機械的、電気的な特性を発揮しうる単一の層構造を備えた、実施例 4 よりもさらに良好な特性を有するものであることが確認された。  
25

### 比較例 3

#### 〈導電ペーストの調製〉

平均粒径 1. 2  $\mu$  m の球状 Ni 粉末 20 重量部と、液状硬化性樹脂である熱硬化型アクリルシロップ 80 重量部とを混合して導電ペーストを調製した。両者の総量に対する球状 Ni 粉末の割合は 2. 5 体積% であった。

〈電鋳型の作製〉

5 図 4 A に示すように、導電性基体 2 としての Cu 基板上に、上記で調製した導電ペースト 1' を塗布した後、実施例 4 で形成したのと同じ前駆体 3' を、凹部 3 b を下側にして重ね合わせて、0. 1 MPa の圧接力で圧接しながら、80 °C で 2 時間、加熱して導電ペースト中の熱硬化型アクリルシロップを硬化させることによって導電膜 1 を形成するとともに、前駆体 3' を導電性基体 2 上に固定した (図 4 B)。

そして固定した前駆体 3' を、厚み 150  $\mu$  m まで研磨して凹部 3 b を貫通させることで、母金型 IM1 の形状に対応した通孔パターン 3 a を有する型 3 を備えた、図 4 C に示す電鋳型 EM を作製した。

15 導電ペーストによる固定は強固であり、上記のように前駆体 3' を研磨した際にもずれやはく離などは生じなかった。

この後、この電鋳型 EM を用いて、実施例 4 と同様にして、同形状、同寸法の微細金属部品 4 を製造しようとしたが、型 3 の厚み (150  $\mu$  m) までの間に、微細金属部品 4 として機能しうる連続しためっき被膜は形成されなかった。

比較例 4

20 〈導電ペーストの調製〉

平均粒径 1. 2  $\mu$  m の球状 Ni 粉末 75 重量部と、液状硬化性樹脂である熱硬化型アクリルシロップ 25 重量部とを混合して導電ペーストを調製した。両者の総量に対する球状 Ni 粉末の割合は 2.5 体積% であった。

〈電鋳型の作製〉

25 導電性基体 2 としての Cu 基板上に、上記で調製した導電ペーストを塗布した後、実施例 4 で形成したのと同じ前駆体 3' を、凹部 3 b を下側にして重ね合わせて、0. 1 MPa の圧接力で圧接しながら、80 °C で 2 時間、加熱して導電ペースト中の熱硬化型アクリルシロップを硬化させたが、前駆体 3' を導電性基体 2 上に固定することはできなかった。

以上の結果を表 6 にまとめた。

表 6

	前駆体の 固定	R a ( $\mu$ m)	強度比 (%)
実施例4	Good	<0.5	90
実施例5	Good	<0.2	95
実施例6	Good	<0.2	95
比較例3	Good	—	—
比較例4	Bad	—	—

## 請求の範囲

1. 微細な金属粒が多数、鎖状に繋がった形状を有する金属粉末を、導電成分として含有することを特徴とする導電ペースト。
- 5 2. 鎖状の金属粉末、またはこの金属粉末を形成する個々の金属粒を、
  - ・ 常磁性を有する単体金属、
  - ・ 常磁性を有する2種以上の金属の合金、
  - ・ 常磁性を有する金属と他の金属との合金、または
  - ・ 常磁性を有する金属を含む複合体
- 10 にて形成したことを特徴とする請求項1記載の導電ペースト。
3. 鎖状の金属粉末または金属粒の、全体または一部を、常磁性を有する金属のイオンを含む、1種または2種以上の金属のイオンを含有した溶液中で、当該イオンを還元剤によって金属に還元することで、液中に析出させて形成したことを特徴とする請求項2記載の導電ペースト。
- 15 4. 還元剤が3価のチタン化合物であることを特徴とする請求項3記載の導電ペースト。
5. 金属粒の粒径が400nm以下であることを特徴とする請求項1記載の導電ペースト。
6. 金属粉末の鎖の径が1μm以下であることを特徴とする請求項1記載の導電
- 20 ペースト。
7. 鎖状の金属粉末と、結着剤とを固形分として含み、かつ固形分の総量に対する鎖状の金属粉末の含有割合が5~95重量%であることを特徴とする請求項1記載の導電ペースト。
8. 請求項2記載の導電ペーストを下地上に塗布して塗膜を形成し、この塗膜に一定方向から磁場をかけることで、当該塗膜中の鎖状の金属粉末を、上記磁場に応じた一定方向に配向させるとともに、塗膜を固化させて金属粉末の配向を固定したことを特徴とする導電膜。
- 25 9. 請求項1記載の導電ペーストを下地上に塗布して導電膜を形成する工程と、この導電膜上に、当該導電膜を電極とする電気めっきによってめっき被膜を成長

させる工程とを含むことを特徴とするめっき方法。

10. 導電膜の体積固有抵抗が  $1 \Omega \cdot \text{cm}$  以下であることを特徴とする請求項 9 記載のめっき方法。

11. 導電ペースト中の鎖状の金属粉末が、めっき被膜に含まれるのと同じ、少なくとも 1 種の金属を含有することを特徴とする請求項 9 記載のめっき方法。

12. 請求項 1 記載の導電ペーストからなる導電膜を介して、導電性基体上に、微細金属部品の形状に対応した微細な通孔パターンを有する、絶縁材料からなる型を固定して、電鋳型を形成する工程と、

この電鋳型の通孔パターンの部分で露出した導電性基体または導電膜の表面に、10 これらの表面を電極とする電気めっきによって選択的にめっき被膜を成長させることで、通孔パターンの形状に対応した微細金属部品を形成する工程と、を含むことを特徴とする微細金属部品の製造方法。

13. 導電ペーストとして、鎖状の金属粉末と、結着剤とを固形分として含み、かつ固形分の総量に対する鎖状の金属粉末の含有割合が 0. 05 ~ 20 体積%であるものを用いることを特徴とする請求項 12 記載の微細金属部品の製造方法。

14. 導電ペーストとして、鎖状の金属粉末とともに、当該鎖状の金属粉末よりも粒径の小さい球状の金属粉末を含むものを用いることを特徴とする請求項 12 記載の微細金属部品の製造方法。

15. 導電ペーストとして、鎖状の金属粉末と粒状の金属粉末と結着剤とを固形分として含み、かつ固形分の総量に対する鎖状の金属粉末の含有割合が 0. 05 ~ 20 体積%、粒状の金属粉末の含有割合が 0. 05 ~ 20 体積%であるものを用いることを特徴とする請求項 14 記載の微細金属部品の製造方法。

16. 導電性基体上に、請求項 1 記載の導電ペーストからなる第 1 の導電膜と、この第 1 の導電膜に含まれる鎖状の金属粉末よりも粒径が小さい金属粉末を含む導電ペーストからなる第 2 の導電膜とをこの順に形成するとともに、両導電膜を介して、導電性基体上に、微細金属部品の形状に対応した微細な通孔パターンを有する、絶縁材料からなる型を固定して電鋳型を形成する工程と、

この電鋳型の通孔パターンの部分で露出した第 2 の導電膜の表面に、当該表面を電極とする電気めっきによって選択的にめっき被膜を成長させることで、通孔

パターンの形状に対応した微細金属部品を形成する工程と、  
を含むことを特徴とする微細金属部品の製造方法。

17. 第2の導電膜を形成する導電ペーストとして、金属粉末と結着剤とを固形  
分として含み、かつ固形分の総量に対する金属粉末の含有割合が0.05~70  
5 体積%であるものを用いることを特徴とする請求項16記載の微細金属部品の製  
造方法。

1/9

図1A

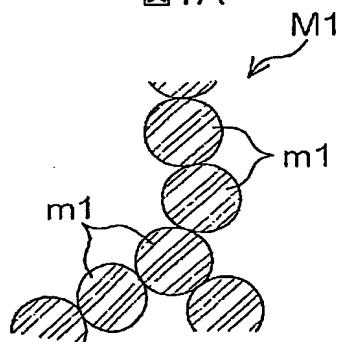


図1B

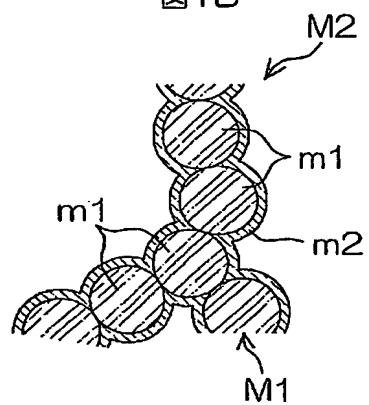


図1C

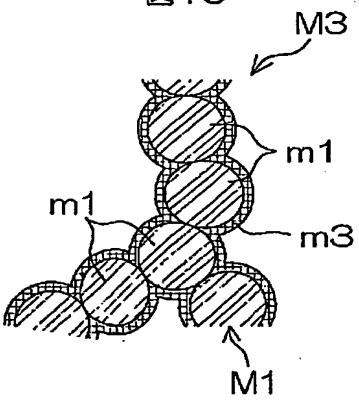


図1D

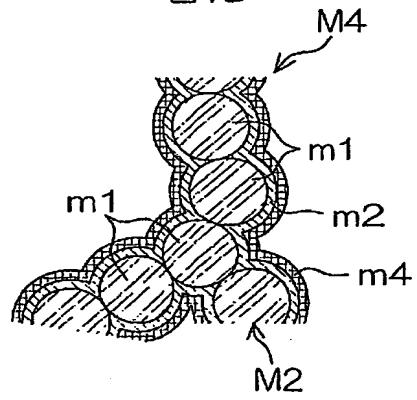


図1E

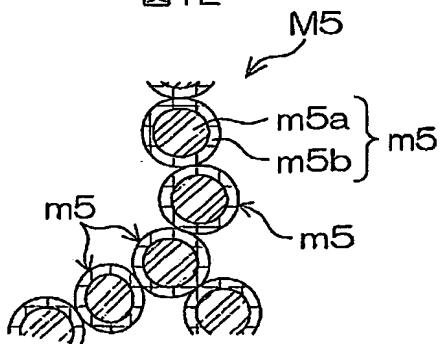
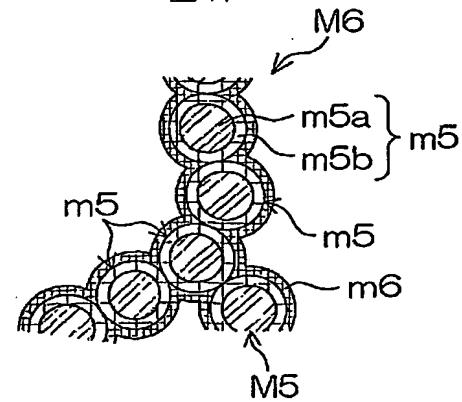


図1F



2/9

図2A

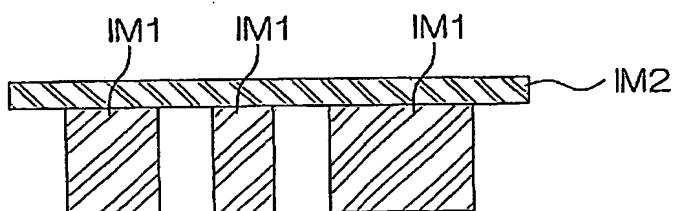


図2B

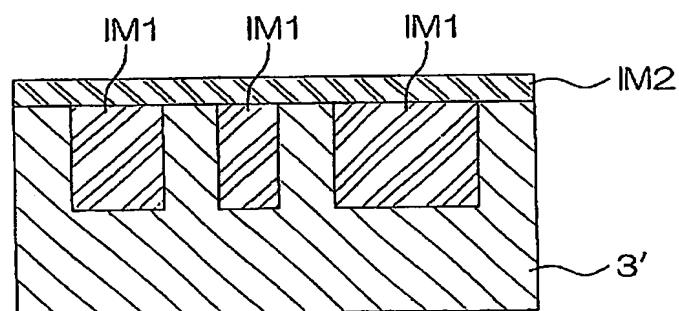


図2C

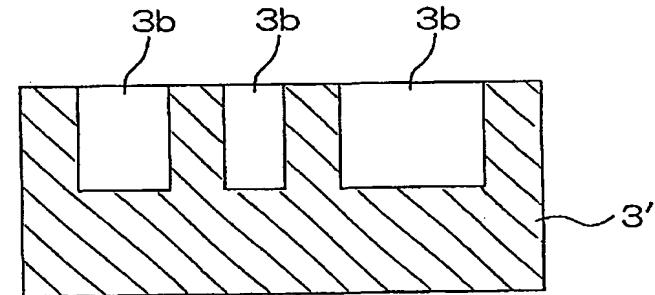
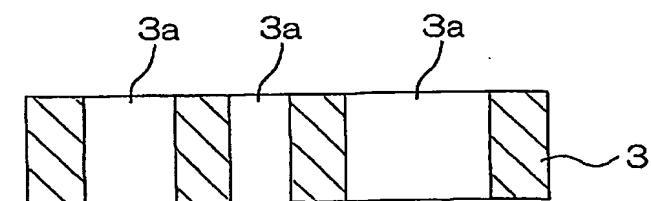
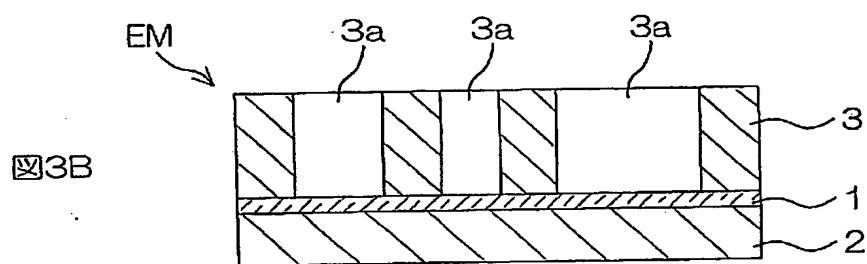
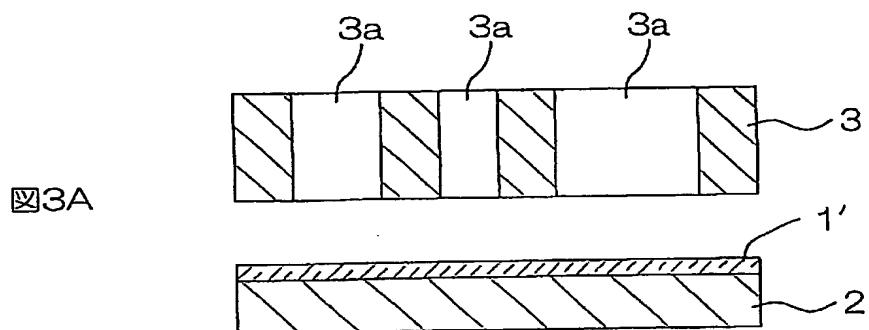


図2D



3/9



4/9

図4A

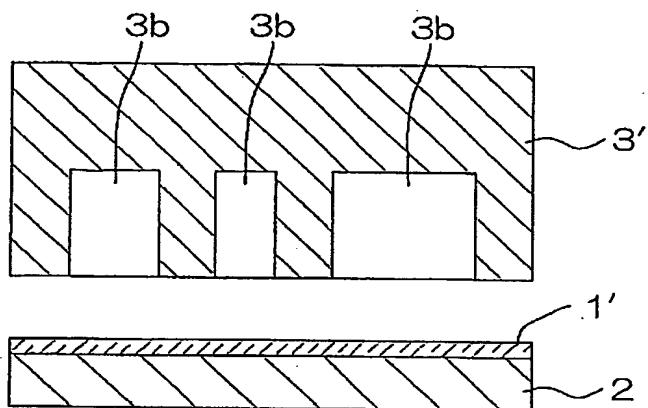


図4B

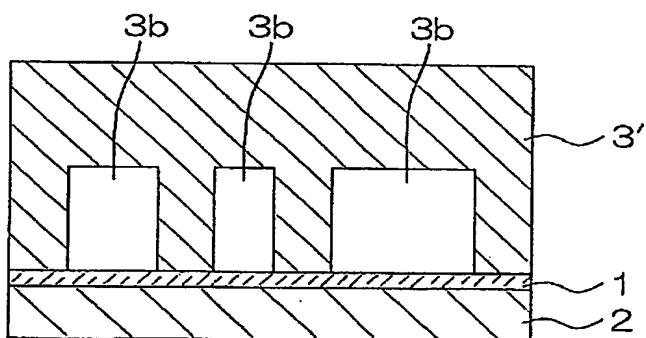
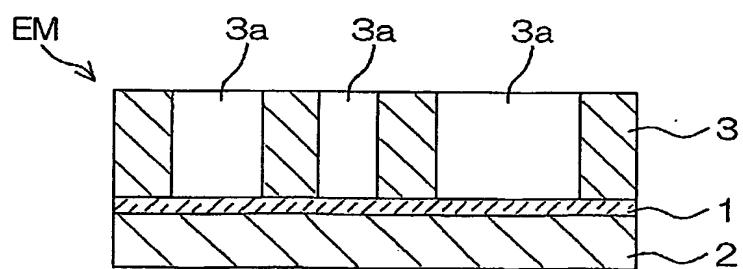
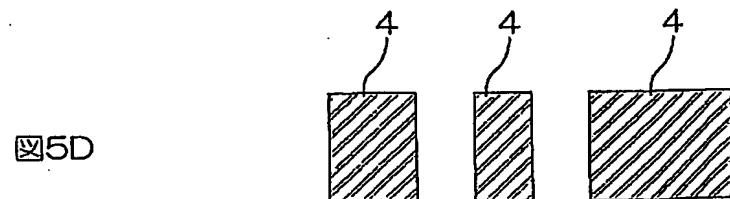
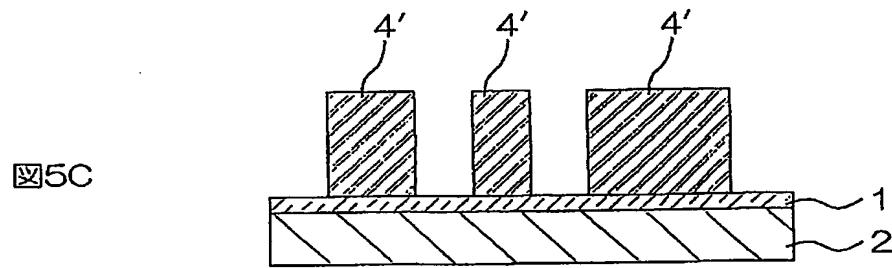
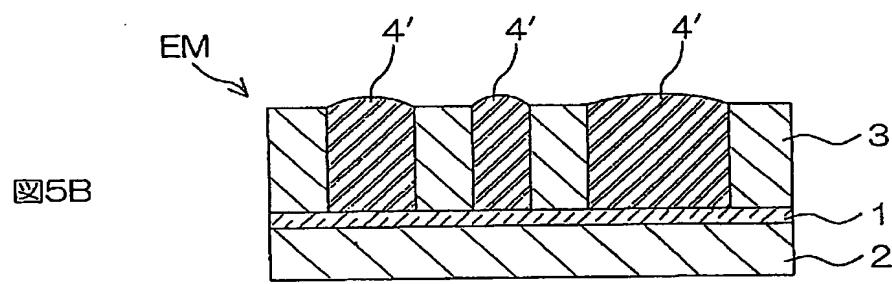
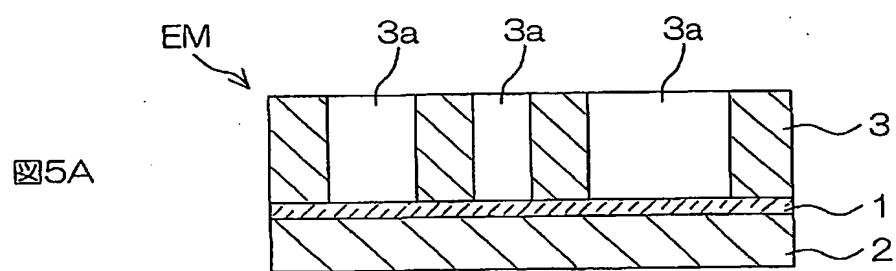


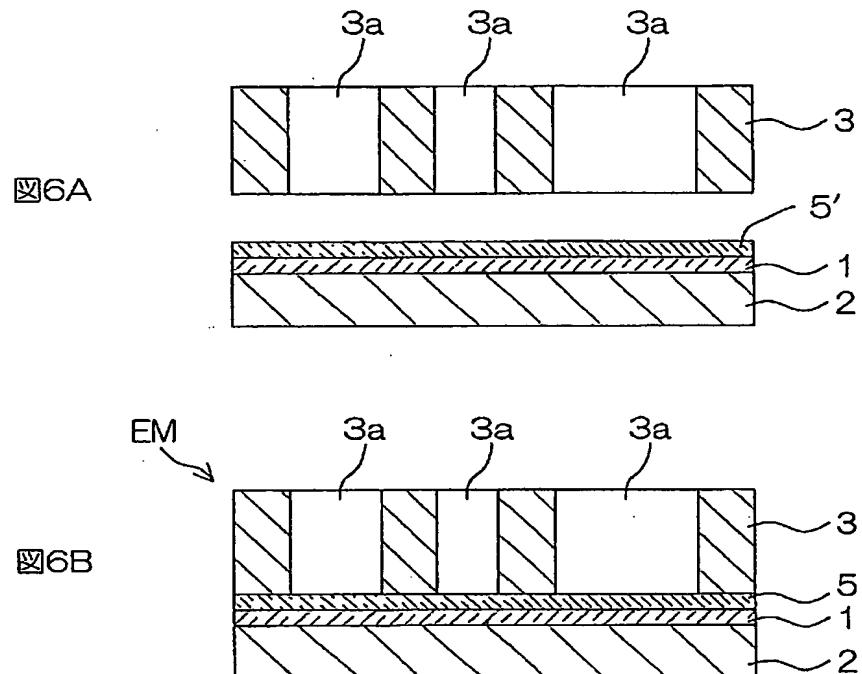
図4C



5/9



6/9



7/9

図7A

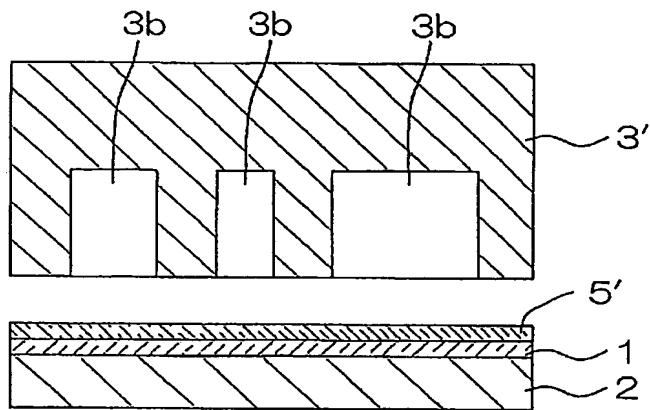


図7B

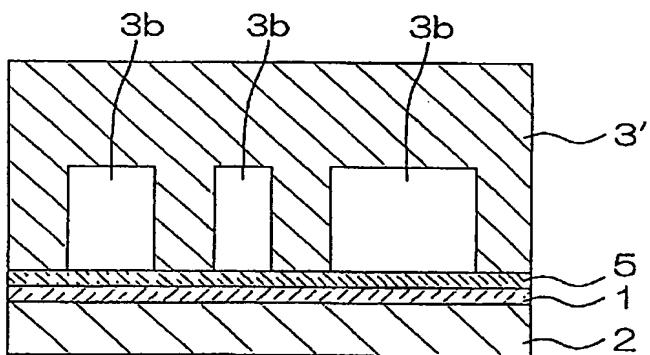
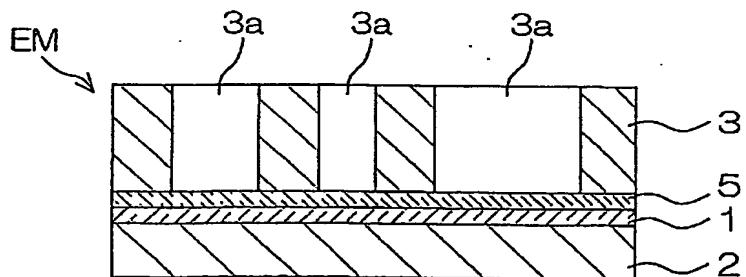


図7C



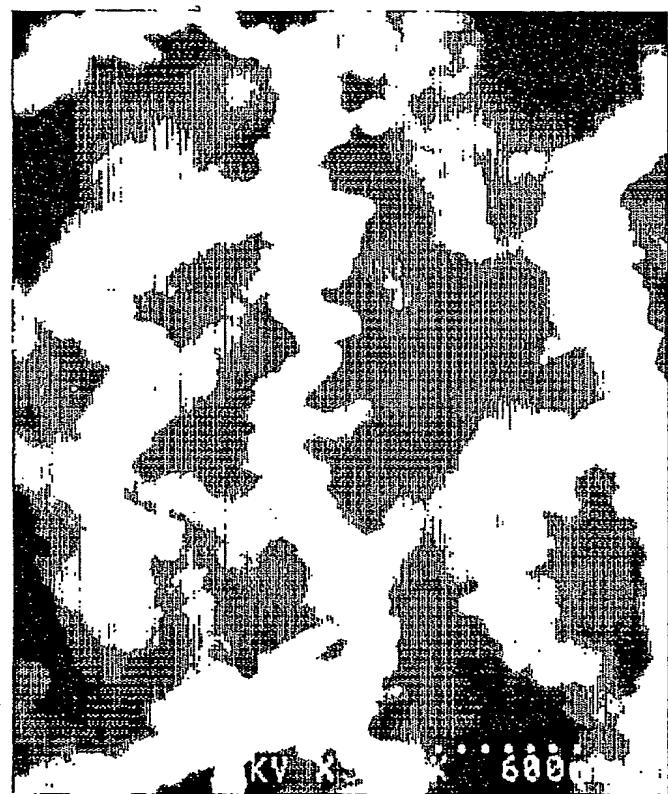
8/9

图8



9/9

□9



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/08421

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01B1/22, H01B5/00, H01B5/16, H01L21/283, H01L21/288,  
C25D1/08, C25D7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01B1/00-1/24, H01B5/00-5/16, H01L21/283, H01L21/288,  
C25D1/08, C25D7/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2000-124662 A (Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd.), 28 April, 2000 (28.04.00), Full text (Family: none)	1-3, 5-8 9-17 4
Y A	JP 2001-85397 A (Toshiba Corp.), 30 March, 2001 (30.03.01), Full text (Family: none)	9-17 4

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
25 November, 2002 (25.11.02)Date of mailing of the international search report  
10 December, 2002 (10.12.02)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 1 H01B1/22, H01B5/00, H01B5/16, H01L21/283, H01L21/288, C25D1/08, C25D7/00

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 1 H01B1/00-1/24, H01B5/00-5/16, H01L21/283, H01L21/288, C25D1/08, C25D7/00

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2000-124662 A (住友大阪セメント株式会社)	1-3, 5-8
Y	2000.04.28 文献全体	9-17
A	ファミリーなし	4
Y	JP 2001-85397 A (株式会社東芝)	9-17
A	2001.03.30 文献全体 ファミリーなし	4

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

25. 11. 02

## 国際調査報告の発送日

10.12.02

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官 (権限のある職員)

森井 裕美

4X 9737



電話番号 03-3581-1101 内線 3477

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.